

华北电力大学

专业硕士学位论文

配位环境调控碳基单原子催化 NH_3 -SCR 反
应活性机理研究

**Study on the mechanism of coordination environment
regulation of carbon-based single atom catalytic NH_3 -
SCR reactivity**

张永谦

2024 年 6 月

国内图书分类号: X131

国际图书分类号: 620

学校代码: 10079

密 级: 公开

专业硕士学位论文

配位环境调控碳基单原子催化 NH_3 -SCR 反应活性机理研究

硕 士 研 究 生: 张永谦

导 师: 刘彦丰教授

企 业 导 师: 董瑞信高级工程师

申 请 学 位: 能源动力硕士

专 业 领 域: 能源动力

培 养 方 式: 全日制

所 在 院 系: 动力工程系

答 辩 日 期: 2024 年 5 月

授予学位单位: 华北电力大学

Classified Index: X131

U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

Study on the mechanism of coordination environment regulation of carbon-based single atom catalytic NH₃- SCR reactivity

Candidate:	Zhang Yongqian
Supervisor:	Prof.Liu Yanfeng
Enterprise Mentors:	Dong Ruixin
Academic Degree Applied for:	Master of Energy and Power
Speciality Field:	Energy and Power
Training Mode:	Full-time
School :	School of Power Engineering
Date of Defence:	May, 2024
Degree-Conferring-Institution:	North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《配位环境调控碳基单原子催化 NH_3 -SCR 反应活性机理研究》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：

日期： 年 月 日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

选择性催化还原技术 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 近年来发展迅速, 以氨作为还原剂的选择性催化还原 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) 技术是目前最有效且应用最广泛的脱硝技术, 然而其选择性活化仍存在较大的挑战。碳基单原子催化剂 (SACs) 的高催化活性、良好催化选择性和高稳定性为解决这一难题提供了新思路。但是目前对 SACs 催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的研究主要集中在调节金属种类上, 而忽略了配位环境对金属中心的影响。因此, 本文围绕配位环境调控碳基单原子催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应活性的机理展开研究, 基于密度泛函理论 (DFT) 计算, 深入研究了配位环境调控下的基底对烟气组分的吸附特性, 分析了 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底催化剂催化还原氮氧化物的反应路径并通过微动力学分析确定了反应能垒描述符, 为催化还原氮氧化物的 SACs 的设计与筛选奠定了理论基础。

首先, 通过缺陷和氮掺杂构建了碳基单原子 Fe 催化剂的理论模型, 为双缺位掺杂四个氮原子 (Fe-N_4), 用 B、C、O、S、P、Cl 替代其中一个氮, 得到 6 种基底分别为 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{O}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{S}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{Cl}$; 通过截断能测试和 K 点测试, 确定适用于当前体系的 DFT 计算参数; 对各基底的基本性质 (键高 h , 键长 d , 电荷 Δq , 结合能 E_b , 磁性 M) 和电子结构进行了研究, 揭示了 Fe 原子在各基底上的作用机制; 通过分析 7 种催化剂的电子结构与吸附能的关系, 发现电负性与吸附能的线性关系较好, 可以作为吸附能的描述符; 讨论了 7 种催化剂对 6 种主要烟气组分 (NH_3 , NO , NO_2 , H_2O , O_2 , SO_2) 的吸附特性, 发现 B、P 掺杂的催化剂对 NH_3 、 NO_2 气体的吸附能力较好, 有利于 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的进行。

然后, 基于 DFT 计算系统地研究了 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应可能发生的全部路径, 明确了反应过渡态结构, 分析得到了反应决速步的能垒。理论计算表明: $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应一共包含了七条可能的反应路径; 在各反应路径中, 有 NH_2NO 和 NHNO 等中间体产生; 同时, NO 会被 O_2 氧化, 有助于“快速 SCR”反应的进行, 可以加快 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应速率; NO_2 吸附的反应路径是整个反应体系的决速步, B、P 掺杂的基底其决速步的反应能垒分别为 0.97 eV 和 0.91 eV, 低于 Fe-N_4 的 0.99 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 的 1.72 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{O}$ 的 1.10 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{S}$ 的 1.16 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{Cl}$ 的 1.56 eV, 表明 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂基底有着更高的催化活性。

最后, 对 NH_3 分子先吸附, 然后与 NO_2 发生还原反应的路径作为主要路径进行深入地研究, 通过配位环境调控, 分析 7 种催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的主要反应路径, DFT 计算得到 SACs 表面催化还原的反应路径的反应能垒和反应热, 然

后基于(Brønsted Evans-Polanyi)BEP 关系分析反应动力学和热力学之间的相关性, 确定了 NO_2 的吸附能为反应能垒描述符; 为了解不同催化剂的活性趋势, 推导了微动力学活性火山图; 基于火山模型, 预测了 7 种非金属对应的 SACs 的催化活性, 并通过计算反应过程中的能量变化得到了决速步能垒, 最终筛选出催化活性最高的 Fe- N_3B 催化剂, 此外 Fe- N_3P 和 Fe- N_4 在催化还原 NH_3 时也表现出较高的反应活性。

关键词: 碳基单原子 Fe 催化剂; 密度泛函理论; 配位环境调控; NH_3 -SCR; 火山型微观动力学模型

Abstract

Selective Catalytic Reduction (SCR) technology has developed rapidly in recent years, and Selective Catalytic Reduction (NH_3 -SCR) with ammonia as a reducing agent is currently the most effective and widely used denitrification technology, but its selective activation still has great challenges. The high catalytic activity, good catalytic selectivity and high stability of carbon-based single-atom catalysts (SACs) provide a new idea to solve this problem. However, the current research on the catalytic NH_3 -SCR of SACs mainly focuses on the regulation of metal species, while ignoring the influence of coordination environment on metal centers. Based on density functional theory (DFT) calculations, the adsorption characteristics of substrates under coordination environment on flue gas components are deeply studied, and the reaction pathways of Fe- N_3B and Fe- N_3P substrate catalysts for catalytic reduction of nitrogen oxides are analyzed, and the reaction energy barrier descriptors are determined through microkinetic analysis, which lays a theoretical foundation for the design and screening of SACs for catalytic reduction of nitrogen oxides.

Firstly, a theoretical model of carbon-based single-atom Fe catalyst is constructed by defect and nitrogen doping, which is doped with four nitrogen atoms (Fe- N_4) with double absence, and one of the nitrogen is replaced by B, C, O, S, P and Cl, and six substrates are obtained, which are Fe- N_3B , Fe- N_3C , Fe- N_3O , Fe- N_3S , Fe- N_3P , Fe- N_3Cl ; The DFT calculation parameters suitable for the current system are determined by the truncation energy test and the K point test; The basic properties (bond height h , bond length d , charge Δq , binding energy E_b , magnetic M) and electronic structure of each substrate are studied, and the mechanism of Fe atoms on each substrate is revealed; by analyzing the relationship between the electronic structure and adsorption energy of seven catalysts, it is found that the linear relationship between electronegativity and adsorption energy is good, which could be used as a descriptor of adsorption energy; The adsorption characteristics of seven catalysts for six main flue gas components (NH_3 , NO, NO_2 , H_2O , O_2 , SO_2) are discussed, and found the adsorption capacity of the catalyst with B and P doping for NH_3 and NO_2 gases is good, which is conducive to the reaction of NH_3 -SCR.

Then, based on DFT calculations, all the possible pathways of the NH_3 -SCR reaction catalyzed by Fe- N_3B and Fe- N_3P catalysts are systematically studied, the transition state structure of the reaction is clarified, and the energy barriers of the reaction speed-determining step are analyzed. Theoretical calculations show that the NH_3 -SCR reaction between Fe- N_3B and Fe- N_3P catalyst contains a total of seven possible reaction paths, in each reaction path, intermediates such as NH_2NO and NHNO are produced. At the same time, NO will be oxidized by O_2 , which is conducive to the "fast SCR" reaction and can accelerate the reaction rate of NH_3 -SCR; the reaction path of NO_2 adsorption is the speed-

determining step of the whole reaction system. The reaction energy barriers of the P-doped substrate are 0.97 eV and 0.91 eV, respectively, which are lower than those of Fe-N₄ (0.99 eV), Fe-N₃C (1.72 eV), Fe-N₃O (1.10 eV), Fe-N₃S (1.16 eV), and Fe-N₃Cl (1.56 eV), indicating that Fe-N₃B and Fe-N₃P catalyst substrates have higher catalytic activity.

Finally, the path of the adsorption of NH₃ molecule and then the reduction reaction with NO₂ is studied as the main pathway, and the main reaction pathways of the NH₃-SCR reaction catalyzed by seven catalysts are analyzed through coordination environment control. In order to understand the activity trend of different catalysts, the micro-dynamic active volcano diagram is derived, and the catalytic activity of seven non-metallic SACs is predicted based on the volcano model; The rate-determining step energy barrier is obtained by calculating the energy change during the reaction, and the Fe-N₃B catalyst with the highest catalytic activity is finally screened out, and Fe-N₃P and Fe-N₄ also have high reactivity in the catalytic reduction of NH₃.

Keywords: carbon-based single-atom Fe catalyst, density functional theory calculations, coordination environment regulation, NH₃-SCR, Volcanic-type micro-dynamics model

目 录

摘 要	I
Abstract	II
目 录	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 课题背景及研究的目的	1
1.2 NH ₃ -SCR 催化剂研究现状	2
1.2.1 金属氧化物催化剂的研究进展	2
1.2.2 离子交换沸石催化剂的研究进展	3
1.2.3 酸性化合物催化剂的研究进展	3
1.2.4 单体催化剂的研究进展	5
1.2.5 单原子催化剂的研究进展	5
1.3 本文研究路线与研究内容	6
第 2 章 研究方法和研究对象	9
2.1 密度泛函理论	9
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理	9
2.1.2 Kohn-Sham 方程	9
2.2 计算软件及计算参数	10
2.2.1 计算软件	10
2.2.2 计算参数设置	10
2.3 计算公式	11
2.4 微动力学模型	12
2.5 研究对象	13
2.6 本章小结	13
第 3 章 碳基单原子 Fe 催化剂的理论构型与烟气组分吸附特性	14
3.1 催化剂基底的基本性质	14
3.2 烟气吸附特性研究	15
3.2.1 吸附能和吸附构型	15
3.2.2 六种烟气组分的特点	19
3.3 理解成键机制	20

3.4 吸附能与电子结构的关系	22
3.4.1 吸附能和电子转移量	22
3.4.2 吸附能和 d 带中心	23
3.4.3 吸附能和 COHP	24
3.4.4 吸附能和系统电负性(X).....	25
3.5 本章小结	27
第 4 章 碳基单原子 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂的 NH₃-SCR 机理研究.....	28
4.1 反应机理分析	28
4.2 Fe-N ₃ B 催化剂的反应路径分析	28
4.2.1 NO 吸附的反应路径	28
4.2.2 NH ₃ 吸附的反应路径	30
4.2.3 NO ₂ 吸附的反应路径	34
4.2.4 O ₂ 吸附的反应路径	35
4.2.5 ·OH 吸附的反应路径	36
4.2.6 残留氢原子去除的反应路径	37
4.2.7 Fe-N ₃ B 催化剂的总反应路径分析	38
4.3 Fe-N ₃ P 催化剂的反应路径分析	40
4.3.1 NO 吸附的反应路径	40
4.3.2 NH ₃ 吸附的反应路径	41
4.3.3 NO ₂ 吸附的反应路径	44
4.3.4 O ₂ 吸附的反应路径	45
4.3.5 ·OH 吸附的反应路径	47
4.3.6 残留氢原子去除的反应路径	48
4.3.7 Fe-N ₃ P 主要反应路径分析	49
4.4 本章小结	50
第 5 章 配位环境调控碳基单原子催化剂的 NH₃-SCR 决速步反应路径研究	52
5.1 机理分析	52
5.2 各基底催化 NH ₃ -SCR 最易发生的反应路径	52
5.2.1 Fe-N ₃ C 催化剂催化 NH ₃ -SCR 的反应路径	52
5.2.2 Fe-N ₄ 催化剂催化 NH ₃ -SCR 的反应路径	54
5.2.3 Fe-N ₃ O 催化剂催化 NH ₃ -SCR 的反应路径	55
5.2.4 Fe-N ₃ S 催化剂催化 NH ₃ -SCR 的反应路径	56
5.2.5 Fe-N ₃ Cl 催化剂催化 NH ₃ -SCR 的反应路径	57

5.2.6 配位环境调控催化 NH_3 -SCR 最易发生的反应路径	58
5.3 BEP 比例关系	59
5.4 微动力学分析：火山图	60
5.5 本章小结	62
第 6 章 结论与展望	63
6.1 结论	63
6.2 展望	64
参考文献	65
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	75
致 谢	76
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	77

第 1 章 绪 论

1.1 课题背景及研究的目的

十九大报告强调,中国特色社会主义进入新时代,在经济高速发展的同时,也带来了能源需求的增长,导致环境问题日益严重。加快能源利用水平的转型升级,同时推进发展绿色无污染能源的利用转型^[1]这一计划迫在眉睫。为实现这一目标,我国积极承诺到 2030 年实现碳排放峰值,力争到 2060 年实现碳中和^[2]。由于燃煤电厂是大气污染物主要排放源之一^[3],因此加大对燃煤电站污染物的排放处理势在必行。

随着人们生活水平的提高,所需机动车辆迅速增加,国内一部分城市已转变为汽车尾气型大气污染特征,NO_x、CO 排放愈加剧烈,甚至有些地方已出现光化学烟雾现象^[4],全国已经出现多个酸雨区,恶劣天气愈发频繁,国家为此制订了一系列措施。氮氧化物将成为继二氧化硫之后的实行总量控制的污染物^[5]。首先要控制其总量的消减,主要来源于电厂的烟气脱硝、燃煤锅炉的烟气脱硝、机动车尾气治理等方面^[6]。国家施行了一系列举措,在氮氧化物的控制和脱除方面中国已经走出了新的一步。

随着环境治理的持续深入,氮氧化物的排放量逐年降低,环境优化也逐渐回暖。图 1-1 (a) 展示了我国 2016 至 2020 年五年来的氮氧化物的排放量和同比降速。可以看出,每年的氮氧化物排放量都有所降低,说明国家的环境治理初见成效。尤其是 2020 年,相比于之前,同比降速最大达到了 17.36%,《中国能源发展报告 2021》^[7]指出我国仍有较大的进步空间。

2020 年全国各工业行业氮氧化物排放占比如图 1-1 (b) 所示,电力、热力生产和供应业的氮氧化物排放量所占比例最大,紧随其后的是非金属矿物制品业氮氧化物排放量,占全国工业源氮氧化物排放量的 27.3%,排在第三位的是黑色金属冶炼和压延加工业,其他行业占据比例最少。

综上所述,现如今大气污染问题愈发严重,对 NO_x 的治理和控制已经成为当前阶段的主要工作^[8]。环境保护部也接连发布了《火电厂氮氧化物防治技术政策》和《火电厂污染防治技术政策》来督促火电厂在生产过程中严格控制 NO_x 的产生^[9]。但是我国对于如何处理 NO_x 的研究尚不完善,技术核心尚不明确,导致我国对氮氧化物的控制仍存在较大的缺漏,所以研究和发展 NO_x 的处理技术仍然是当今大气污染防治的主要任务之一^[10]。

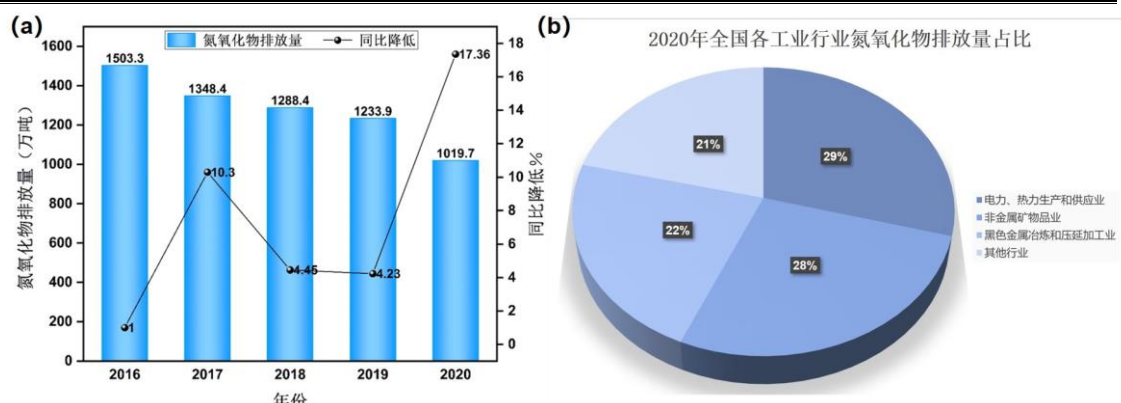


图 1-1 (a) 2016 至 2020 年五年来的氮氧化物的排放量和同比降速；(b) 2020 年全国各行业氮氧化物排放量占比

以氨作为还原剂的选择性催化还原技术是目前最有效且应用最广泛的产业脱硝技术。但是由于我国脱硝技术研发起步晚，仍存在许多问题。因此，研发结构稳定、操作简便、清洁能源且脱除效率高的燃煤电站多种污染物一体化脱除技术势在必行。

1.2 NH₃-SCR 催化剂研究现状

SCR 技术的发展速度较快，国外对其的研究发展迅速，技术体系较为完善，目前 NH₃-SCR 是应用得最多的技术，具有很多的优势，比如它没有副产物，不形成二次污染，装置结构简单，并且脱除效率高（可达 90%以上），运行可靠，便于维护等优点。其主要反应式为：



公式 (1-1) 是“标准 SCR”反应，公式 (1-2) 被称为“快速 SCR”反应，因为其反应速率在 200℃以上时比前者快约 10 倍左右。

1.2.1 金属氧化物催化剂的研究进展

(1) 钒基催化剂已经商业化用于减少热电厂中的氮氧化物，但是催化剂在实际使用中有着些许缺点，如工作温度窗口窄、SO₂ 氧化成 SO₃ 的活性高、在高温下形成一氧化二氮等问题。此外，高温会导致二氧化钛烧结，从锐钛矿过渡到非活性金红石相，同时导致 V 和 W 物种的分离甚至挥发^[1]。V 基催化剂的这些缺点极大地限制了它们在脱硝过程中的更广泛的应用，所以通常会采用对五氧化二钒或二氧化钛基底进行改性或进行掺杂、调节载体的孔隙结构和晶面等方法，逐步克服了这些缺点。

(2) MnO_x 催化剂具有可变的价态和优良的氧化还原能力, 因此其拥有较为优越的 LT SCR 活性。但是由于其存在工作温度窗口较窄、高温下 N_2 选择性差和较低的 SO_2 耐受性等问题限制了纯 MnO_x 催化剂的使用。

(3) CeO_2 基催化剂具有较高的储氧/释放能力和优越的氧化还原性能, 但氧化铈的表面酸度相对较弱, 导致纯氧化铈催化剂的活性较差。因此, 人们在酸预处理、硫酸化或酸性促进剂修饰等方法来提高 CeO_2 基催化剂的酸性方面已经付出了大量的努力, 但是由于氧化铈易于硫酸化, 如何提高其 SO_2 耐受性是如今面临的困难问题。

(4) Fe_2O_3 -SCR 催化剂具有良好的环境友好性、显著的热稳定性、良好的中高 SCR 活性、良好的 N_2 选择性和优异的高温耐 SO_2 活性 ($>300^\circ\text{C}$), 因此一直被用于 NH_3 -SCR 反应。然而, 纯三氧化二铁催化剂的温度窗口较窄, 特别是 LT 活性不满足。

(5) 目前, 铜基催化剂的研究主要集中在铜交换沸石上, 因为分离^[12]的铜离子^[13]等具有高活性位点^[14]。 CuO_x 由于其 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ 的效价可变^[15], 通常作为 Mn 或 Ce 基氧化物催化剂的启动子。铜基催化剂的活性和选择性主要受制备方法和启动子修饰的影响^[16], 这对控制氧化铜物种的结构特征和分散状态具有决定性的作用。Yan 等^[17]报道了由铜-铝氟脱氢前体衍生的高度分散的铜-铝混合氧化物催化剂。因此如何更好地开发铜基催化剂成为研究的难题。

1.2.2 离子交换沸石催化剂的研究进展

“三向”催化转化器技术有助于从汽油动力汽车中去除 CO 、 HC 和氮氧化物。然而, “三向”催化剂不适用于“精益燃烧”的柴油动力汽车发动机, 它们会排放大量的氮氧化物, 常用的催化剂不能很好地去除掉氮氧化物。因此, 离子交换沸石催化剂地开发吸引了人们的注意力。 Fe 或 Cu 交换沸石, 如 ZSM-5、SAPO-34^[18]、Beta^[19]、SSZ-13、FAU^[20]、MOR^[21]、USY^[22]等。其 SCR 反应具有广泛的温度窗口和特殊活性位点的分离离子, 因此其受到了广泛的关注。离子交换沸石催化剂实际应用的主要障碍是 HT 水热稳定性、 SO_2 耐受性以及燃料不完全燃烧导致的碳氢化合物焦化。

1.2.3 酸性化合物催化剂的研究进展

足够的酸度和优良的氧化还原性能是温度高的可控硅催化剂必不可少的。因此许多中等酸盐和具有一定氧化还原性质的酸性化合物已被探索用于 SCR 反应。 FeVO_4 和 CePO_4 催化剂表现出较宽的温度窗口, 而 FeVO_4 和硫酸盐催化剂表现出较强的 SO_2 耐受性。

(1) 与商用的催化剂相比, 钒酸盐成本较低, 并且具有较高的热稳定性和环境友好性, 因此人们对其地研发兴趣越来越浓厚。 VO_x 物种和 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ 键促进了活性。特别是比表面积大的多孔结构可以为反应物的吸附和活化提供丰富的活性位点^[23]。表面富集的 VO_x 是活性位点, Fe^{3+} 的存在可以抑制高温下氨氧化, Gillot 等^[24]报道了散装 CeVO_4 催化剂具有较高的 SCR 活性和良好的水热稳定性。低浓度的 Ce^{4+} 物种稳定为氧化铈和体积 CeVO_4 共存有助于 NO 氧化形成二氧化氮。钒酸盐催化剂具有较高的 LT 活性和 N_2 选择性, 因此应进一步重视钒酸盐催化剂的 NO_2 /碱/重金属/HCl 耐受性, 具有良好的应用前景。

(2) 磷酸盐具有良好的热稳定性、质子导电性、离子交换和酸度。对于酸性磷酸盐 ($\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$)^[25]地开发与研究越来越多。在过度掺杂 $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 催化剂中, 非晶态 CePO_4 物种通过激活磷酸自由基 Brønsted 酸位点上的铵根离子物种来促进 SCR 活性, 同时生成氨基物种通过 E-R 机制与气体 NO 反应^[26]。 $\text{CeO}_2/\text{CePO}_4$ 比 $\text{CeO}_2/\text{TeO}_2$ 催化剂具有更好的氧化铈活性和分散性, 诱导了更多的活性氧对氨的吸附和活化。 $\text{CeO}_2-\text{CePO}_4$ 纳米棒复合材料^[27]比 CePO_4 具有更好的催化活性和抗 SO_2 抗性。用水热法制备的^[28] $\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ 催化剂从 200 到 550℃ 的 NO 转化率为 90% 以上。Yao 等^[29]发现, 与液热和共沉淀途径相比, 溶胶凝胶法制备的 $\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ 催化剂形成了更多的表面 Ce^{4+} 和活性氧。 $\text{Ce}-\text{O}-\text{P}$ (溶胶-凝胶) 催化剂提高了表面酸度和氧化还原能力, 具有丰富活性氧的 SO_2 捕获作用, 具有更好的抗 SO_2 抗性。 CePO_4 催化剂具有较宽的温度窗, 但其 SO_2 耐受性仍不满足。因此, 今后的研究工作可以进一步提高 CePO_4 的耐硫性, 探索其他具有宽温度窗口、耐毒性强的磷酸盐催化剂。

(3) 研究表明, 在 SO_2 存在下, 铁、铜基催化剂的高温活性提高, 因为形成的硫酸盐产生的酸度增加。人们由于硫酸盐催化剂优越的介质/高温活性和 SO_2 耐受性等优势, 对其地开发与研究越来越多。 $\text{CuSO}_4/\text{ZrO}_2$ 催化剂对 NH_3 -SCR 具有良好的 SCR 活性和高选择性 (接近 100%)^[30]。 $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ 在 300–380℃ 中表现出相似的 SCR 活性, $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, 在 350℃ 下具有优越的 SO_2 耐受性。Brønsted 和 Lewis 酸位点均对活性有贡献, SCR 反应遵循 E-R 机制。硫酸铁/二氧化钛与 α - Fe_2O_3 和硫酸盐相共存^[31], 在 350–450℃ 内的转化率为 98.0%。硫酸盐不仅促进了表面三氧化二铁的分散, 而且也可作为 SCR 反应的强野马酸位点。在 $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ 上加载硫酸铜和硫酸亚铁, 大大提高了 $\text{Ce}-\text{Ti}$ 氧化物的 SO_2 耐受性。此外, 硫酸盐催化剂的酸度和可还原性均比 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂具有更好的抗性。五氧化二钒/ $\text{BaSO}_4-\text{TiO}_2$ 在 SO_2 中毒后具有可分解硫酸盐的耐受性。此外, 催化剂制备后剩余的一些硫酸盐物种在 SO_2 的存在下复制了硫酸钡, 从而缓解了五氧化二钒的硫酸盐化^[32]。值得注意的是, 负载硫酸盐催化剂仅表现出中/高温活性, 这主要是

由于其氧化还原性能较差。虽然硫酸盐作为活性组分可以阻止金属硫酸盐的形成,但随着温度的降低, $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 沉积的形成成为催化剂失活的主要原因。因此,今后对硫酸盐基催化剂的研究可以集中在促进 $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 分解的同时提高氧化还原能力。

1.2.4 单体催化剂的研究进展

催化剂和反应器的结构是工艺强化的有效方法之一,它是通过减少质量和热传递限制,在实际应用中提高催化剂的速率和选择性的一种途径。与传统的非结构催化剂颗粒填充床催化剂相比,合理的纳米级催化剂的设计以及合理的选择和设计可以提供更好的性能。先进的反应器和催化剂系统的结合与原位分离允许脱钩所涉及的各种现象,为大规模的强化过程开辟了一条途径^[33]。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 是一种复杂的气体-固体催化反应,涉及氨、 NO 和 N_2 的转运/吸附/活化。反应物气体的良好扩散输运是反应物均匀进入催化剂表面的关键。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 是一个高度放热反应,必须有效地去除催化剂床的热,因为过热点可能导致过度氧化氨、一氧化二氮和 SO_2 、 SO_3 与催化剂的失活,甚至热逃跑。因此,与传统的固定床催化反应器相比,商业可控硅催化剂具有较高的表体积比、更高的压降率、更好的热/传质性能、更高的耐尘性和更高的耐磨性等固有优点,一般都是整体形式^[34]。在实际应用中,催化剂粉末被挤压成蜂窝/板状单体或装载在整体载体上涂在陶瓷蜂窝基底上的玉米石基催化剂主要用于汽车应用。洗衣陶瓷和金属基整体催化剂具有较强的机械阻力、较高的导热性、较薄的壁允许更高的电池密度、较小的衬底体积和较低的压降,是海洋废气后处理的最佳选择^[35]。

1.2.5 单原子催化剂的研究进展

中国科学院大连化学物理研究所的张涛院士、清华大学李隽教授及美国亚利桑那州立大学刘景月教授开发了 FeO_x 负载的单原子铂 (Pt) 催化剂^[36]。研究发现 Pt 单原子^[37]提供电子给基底材料 FeO_x 使催化剂更稳定,并对 CO 氧化呈现高活性^[38]。球差电镜^[39-41]和 XAFS^[42]证明了 Pt 单原子的存在以及 Pt 单原子与 FeO_x 的结合态^[43], DFT 计算表明带正电^[44]的 Pt 降低了 CO 的吸附能和 CO 的反应能垒,“单原子催化”概念首次被提出^[45]。

单原子催化剂 (SACs) 因其更高的催化活性和选择性而成为目前能源和化工行业的热门话题^[46, 47]。石墨烯是这些催化剂的理想基底,因为它具有广泛的比表面积和独特的物理和化学性质^[48, 49]。因此,嵌入式单原子催化剂 (TM/GN)^[50]已被广泛研究用于一系列应用^[51], 包括 CO ^[52]氧化、水-气变换^[53, 54]、析氢反应^[55]、析氧反应^[56, 57]和二氧化碳还原^[58, 59], 其通常被认为是研究催化反应机理的工具。

然而，单原子催化剂现在越来越多地被探索用于实际工业应用^[60]，部分原因是公斤级生产方法的发展^[61]。因此，业界现在将注意力转向研究用于重要化学反应和污染物去除的单原子催化剂。

目前，在燃煤电厂的单原子污染物去除^[62, 63]方面，已经进行了几项值得注意的研究。Wang^[64]研究了 O_2 同时催化 NO 和 Hg^0 的反应机理，该催化剂由双空位掺杂 4 个 N 原子 ($Fe1N_4$) 的石墨烯基底^[65]支撑。Li^[66]利用密度泛函理论研究了 Mn/ γ -Al 催化剂上的 SCR 反应机理，而 Liu^[67]则研究了 NO 和氨在 w 掺杂氧化铈催化剂上的反应机理，提出了一种全面的催化循环。然而，目前的研究是研究变化金属类型的吸附特性，而缺乏对催化微环境调控影响的研究。微环境调控可以影响基材的吸附特性，对提高催化剂的性能起着重要作用。Zhou^[68]研究了通过掺杂各种 P 区元素来改变单原子钴催化剂的配位环境来降低反应的能量势垒。另一方面，Li^[69]等设计了具有 $Ni-N_3-P$ 基团的 Ni-N、P/CNFS 催化剂，由于其独特的配位构型，表现出显著的整体水分配性能。研究表明，掺杂原子会影响催化剂的表面结构和吸附特性^[70-72]。综上所述，研究掺杂原子吸附特性的调控机理可为催化剂的设计与制备提供重要的理论和实践依据^[73, 74]，有望为解决当前能源问题提供一种新的有效途径。因此，本文通过配位环境调控碳基单原子 Fe 催化剂^[75]，得到 7 种不同基底的催化剂，从各基底对 6 种烟气组分的吸附特性以及反应机理等方面进行了讨论。

1.3 本文研究路线与研究内容

通过对当前研究文献的总结可以发现，目前对 SACs 催化 NH_3 -SCR 的研究主要集中在调节金属种类上，而忽略了配位环境对金属中心的影响。因此，需对配位环境调控碳基单原子催化剂的几何和电子结构特性进行系统研究，探究碳基单原子体系下有关于吸附能的线性关系，提出适用于碳基单原子体系的描述符，然后进行反应路径分析，筛选出决速步能垒最低的催化剂，并建立了 NO_2 催化还原 NH_3 的微观活性火山图，进行后续催化剂的筛选。

本文选取了单原子 Fe 催化剂为研究对象，通过配位环境调控，从微观层面研究了各催化剂对烟气中的主要成分 H_2O 、 NH_3 、 NO_2 、NO、 SO_2 、 O_2 的吸附特性以及催化 NH_3 -SCR 的完整反应路径分析，探究了配位环境调控碳基单原子 Fe 催化剂的 NH_3 -SCR 反应路径，通过微动力学分析进一步研究其反应机制，得到反应动力学和热力学之间的相关性，并建立了火山型微观动力学模型，来反映不同催化剂的催化活性。筛选出了具有较低决速步能垒的催化剂，为催化还原氮氧化物提供了新思路。

本研究整体路线图如下图 1-2 所示：

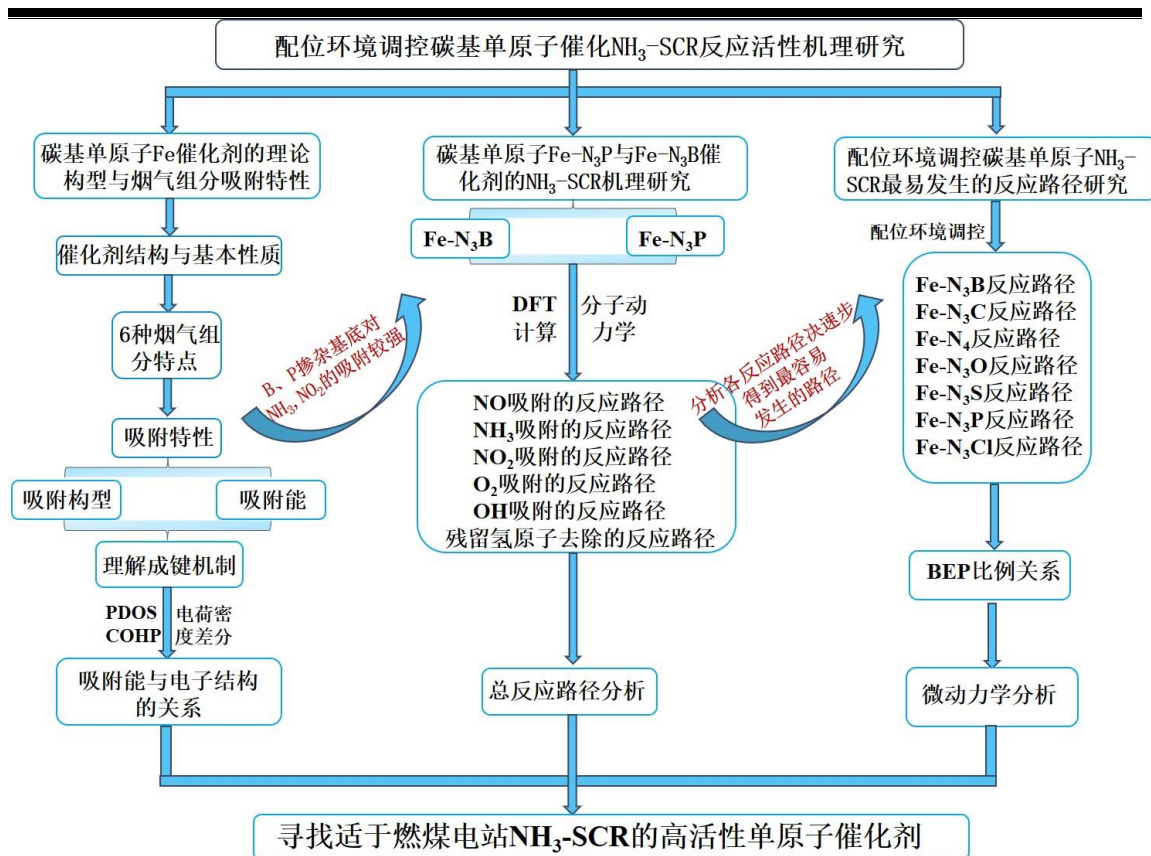


图 1-2 本文研究路线图

按照本文的研究路线，主要完成了以下具体工作内容：

(1) 首先对双缺位掺杂三个氮原子和一个配位原子的碳基单原子 Fe 催化剂 ($\text{Fe-N}_3\text{X}$, $\text{X}=\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{P}, \text{Cl}$) 进行结构优化计算，从结合能来验证催化剂的结构稳定性。在优化好的催化剂上吸附各种反应气体 (NH_3 、 NO 、 NO_2 、 O_2 、 H_2O 、 SO_2)，通过计算其电子结构来理解其成键机制，本研究通过 DFT 计算得到各基底与吸附气体间的吸附能与电荷转移特性，根据吸附能的大小确定各气体的吸附类型，然后分析吸附能与电子结构（电荷、COHP、电负性等）的线性关系，并找到一个描述符电负性。

(2) 由于不同的吸附顺序会影响反应的能垒，所以本研究通过调整反应气体的吸附顺序系统地研究了 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂和 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上的 NH_3 -SCR 反应路径。对这七条反应路径进行综合研究并绘制总反应路径图，通过各反应的能垒确定 path4 是 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂和 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上 NH_3 -SCR 反应的主要反应路径，证明了 path4 是整个反应体系的决速步。

(3) 对所确定的催化剂表面上 NH_3 -SCR 反应的主要反应路径进行进一步地研究，通过配位环境调控，对 7 种催化剂上的 NO_2 吸附路径进行分析，通过 DFT 计算得到各基底的反应能垒以及对 NO_2 的吸附能。随后，基于 BEP 关系分析了反应动力学和热力学之间的相关性，确定了 NO_2 的吸附能是反应能垒的描述符，构

建了反应能垒预测模型。为了解不同催化剂的活性趋势，推导了微动力学火山活性图。基于火山模型，预测了 7 种非金属对应的 SACs 的催化活性，最终筛选出催化活性最高的催化剂。

第 2 章 研究方法和研究对象

2.1 密度泛函理论

密度泛函理论的主要目的是用基态电子密度分布代替多体波函数来表示基态信息，它是一种研究多电子体系电子结构的方法，并且可以说明 Hohenberg-Kohn 一切物理量原则上都可以表示为基态电子密度的泛函。后来在 Kohn-Sham 方程提出后，才使得密度泛函得到发展和应用。

密度泛函理论计算在研究分子和凝聚态性质方面常常应用于新材料开发、化工制药等物理化学领域上，尤其是对于新材料的研发方面的应用更为广泛，同传统的实验研究相比，DFT 计算用于材料性质预测与搜索，可使时间成本和经济成本大大降低，使得研发周期大大缩短。

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理是可以使用电子密度描述体系的理论依据，其主要内容包括两部分：

定理一：对于任意一个存在相互作用的多粒子体系，其外势 $\hat{V}_{ext}$ 由体系的基态电子密度 $n_0(\vec{r})$ 唯一决定。由基态电子密度获得的计算值与实际值之间相差一个常数值。

定理二：对于任何外势 $\hat{V}_{ext}$ ，均可由电子密度 $n_0(\vec{r})$ 定义一个普适的能量泛函 $E[n]$ ，体系的基态能量就是能量泛函的全局极小值，体系基态能量对应的电子密度则是基态的电子密度 $n_0(\vec{r})$ 。

2.1.2 Kohn-Sham 方程

Hohenberg-Kohn 定理并没有给出其能量泛函的表达式，因此 Kohn 和 Sham 通过构建一个与相互作用多粒子体系相同电子密度且无相互作用的体系，得到了 Kohn-Sham 方程，该方程表达式如下^[76]：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks} \left(\vec{r} \right) \right] \psi_i \left(\vec{r} \right) = \varepsilon_i \psi_i \left(\vec{r} \right) \quad (2-1)$$

$$V_{ks} \left(\vec{r} \right) = V_H \left(\vec{r} \right) + V_{ext} \left(\vec{r} \right) + V_{xc} \left(\vec{r} \right) \quad (2-2)$$

$$n \left(\vec{r} \right) = \sum_{j=1}^N \psi_j^* \left(\vec{r} \right) \psi_j \left(\vec{r} \right) \quad (2-3)$$

式 2-2 右侧 $V_{ext}(\vec{r})$ 表示的是外势, $V_H(\vec{r})$ 表示的是哈特利势 (Hartree 势), 交换-关联势由 $V_{xc}(\vec{r})$ 表示。 $V_{xc}(\vec{r})$ 一般是通过近似方法进行计算。最早的近似方法是局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA), 但是 LDA 在电子密度变化较快的体系中准确率较低。

第二种近似方法广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 考虑了电荷密度的一阶梯度, GGA 相较于 LDA 可以更准确的估计原子和分子能量、反应活化能。GGA 泛函中 Perdew - Burke - Ernzerh of functional (PBE) 泛函和 Becke, Lee-Yang-Parr (BLYP) 泛函在理论研究得到了广泛的应用。

2.2 计算软件及计算参数

2.2.1 计算软件

本文所有的模拟计算均采用 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)软件, 选用投影仪增强波 (PAW) 方法进行^[77-79]。广义梯度近似 (GGA) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[80] 泛函用于处理与交换相关的相互作用。根据铁原子的电子结构, 考虑自旋极化效应。由于气体分子^[81-84]与单原子铁催化剂表面的化学键合效应是研究的重点, 本文未考虑范德华 (VDW) 相互作用。此外, 利用密度泛函理论成功研究了石墨烯基单原子催化剂表面气体的吸附特性, 无需范德华校正。因此, 应用无 VDW 的 DFT 方法研究单原子铁催化剂表面气体的吸附特性似乎是合理的。

VASP 在进行计算任务时, 至少需要四个输入文件, 其中 POSCAR 文件提供了计算体系中原子的位置信息, POTCAR 文件提供了计算模型的赝势文件, 描述体系中对原子核和电子的相关信息, KPOINTS 文件设置了决定在布里渊区的取样条件, 控制计算精度, INCAR 文件中设置了截断能, 迭代次数与步长, 精确度, 收敛条件等计算信息。

2.2.2 计算参数设置

本研究构建了 $4 \times 4 \times 1$ ^[85] 双缺位碳基单原子作为催化剂载体, 并将真空层设置为 $15 \text{ \AA}$ ^[86], 以避免镜像之间的相互作用。优化后基底中的 C-C 键为 $1.42 \text{ \AA}$, 与实验和理论结果一致。采用宽度为 $\sigma=0.05 \text{ eV}$ ^[87] 的高斯拖尾来占据电子能级。为了优化结构, 采用共轭梯度法让所有原子的位置完全松弛, 直到任何原子上的最大力 (离子步受力收敛要求) 小于 $0.02 \text{ eV/\AA}$ 。考虑到计算时间和精度, 在布里渊区进行了 $2 \times 2 \times 1$ Γ 中心 k 点采样, 定义了倒置空间指向法和致密网格度进行结构优化计算。

为了后续工作的准确性，对 k 点和截断能进行了测试，结果如图 2-1 所示，因此结构优化的 k 点采用 $2 \times 2 \times 1$ ，能量计算的 K 点采用 $4 \times 4 \times 1$ ，平面波基组的动能截止值选为 450 eV ^[88]。以 Γ 为中心的 $4 \times 4 \times 1$ 的 k 点网格用于计算状态密度 (DOS)。此外，对于结构优化和 DOS 计算，两个自洽步骤（电子步骤能量收敛要求）之间的总能量收敛精度为 10^{-5} eV 。

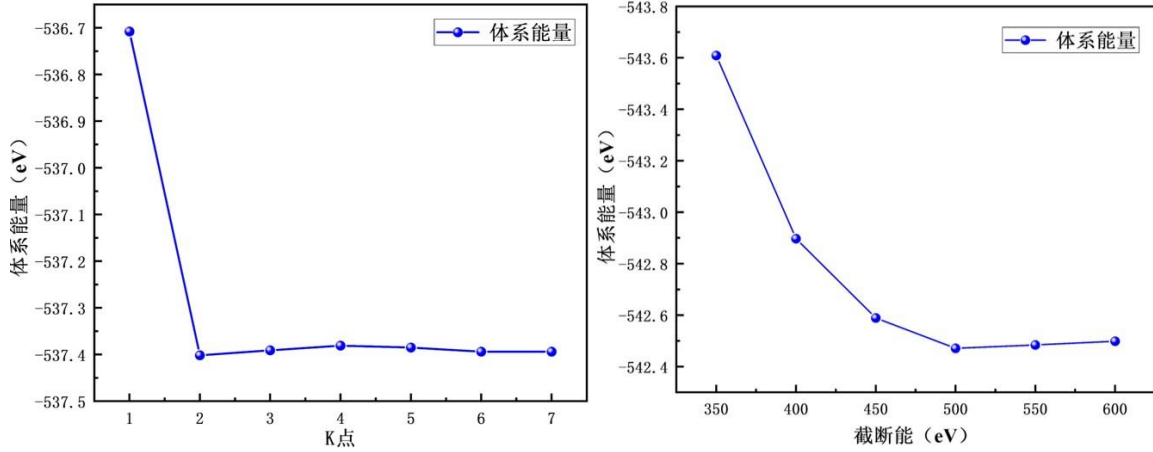


图 2-1 K 点测试和截断能测试

本文采用攀爬图像推进弹力带方法 (Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB) 与改进的二聚体方法 (IDM) 相结合的计算方法^[89,90]来寻找反应的过渡态结构。先用 CI-NEB 的方法粗略寻找过渡态的大致结构，在几何优化完毕的初始结构和终态结构之间插入的一定数量的图像，对这些图像所代表的结构进行简单的结构优化，找出与初始结构能量相差最大的结构即为过渡态结构的初猜结构。然后计算反应的频率，保证只有一个虚频，然后观察虚频的震动方向是否为反应的发生方向，确保方向一致。振动频率的有限位移为 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 。然后对初猜结构用 IDM 的方法精准计算，力的收敛精度标准设置为 $0.05 \text{ eV/\AA}$ ^[91]。

2.3 计算公式

气体与碳基单原子 Fe 催化剂相互作用的强度由吸附能描述，定义为：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Fe/GN}} + E_{\text{gas}} - E_{\text{gas-Fe/GN}} \quad (2-4)$$

其中 $E_{\text{Fe/GN}}$ 表示的是 Fe/GN 催化剂的能量， E_{gas} 表示的是气体的能量， $E_{\text{gas-Fe/GN}}$ 表示的则是吸附体系的总能量。

Fe 吸附原子与载体之间的结合能 (E_b) 定义为：

$$E_b = E_{\text{sub}} + E_{\text{Fe}} - E_{\text{sub+Fe}} \quad (2-5)$$

其中， $E_{\text{sub+Fe}}$ 、 E_{sub} 和 E_{Fe} 分别是 Fe/GN 催化剂的总能量、石墨基载体的能量和 Fe 原子的能量。

反应能垒和反应热表示催化反应过程发生的难易程度，计算公式如 2-6 和 2-

7:

$$E_b = E_{TS} - E_{IS} \quad (2-6)$$

$$\Delta E = E_{IM} - E_{IS} \quad (2-7)$$

其中 E_b 表示反应过程中的反应能垒, ΔE 是指反应热, E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{IM} 分别表示反应过程中的反应初始能量、反应过渡态能量和反应末态能量, 单位为 eV。

2.4 微动力学模型

微观动力学分析是指将一个催化过程分解成一系列发生在活性位点上的基元反应, 并考察宏观催化性能和基元反应网络之间的关联。微观动力学有利于揭示活性位点的组成结构-催化性能(构-效)关系, 进而推动催化剂的理性设计。本文采用了基于 Sabatier 分析^[92]的微动力学框架, 以找到氧化反应的总反应速率的上限。李等人^[93]建立了乙烯环氧化趋势的火山型微动力学模型, 筛选出 Ag 在乙烯环氧化反应产生环氧乙烷(EO)的工业重要反应中表现出的反应活性最高。H.Falsig 等人^[94]通过微动力学分析发现金纳米颗粒是更活跃的 CO 氧化催化剂。假设发生在催化剂表面的基元反应为 R_1 和 R_2 :



其中假设 R_1 处于平衡状态。剩余步骤的正向速率常数由下式给出:

$$k_i = v_i \exp\left[\frac{-\Delta G_{ai}}{KT}\right] = v_i \exp\left[\frac{-(E_{ai} - T\Delta S_{ai})}{KT}\right] \quad (2-10)$$

其中 K 是玻尔兹曼常数, T 是温度, v_i 是前因子, E_{ai} 是活化能, 并且 ΔS_{ai} 是过渡态和初始态之间的熵差。 v_i 由 kT/h 估算, 其中 h 是普朗克常数。

假设 R_1 处于平衡状态, 则得出:

$$\theta_{NO_2} = \frac{1}{1 + K_i P(NO_2)} \quad (2-11)$$

其中 K_i 是 R_1 的平衡常数, P_{NO_2} 是 NO_2 的分压。 K_i 的计算公式为:

$$K_i = \exp\left[\frac{-G_1}{kT}\right] \quad (2-12)$$

其中 G_1 是 R_1 的自由能。整个反应 (r^S) 的 Sabatier 速率 ($r_i^{Smax} = \theta_i k_i$) 由 R_1 - R_2 之间的最小反应速率作为描述符的函数来估计:

$$r_s = \min[r_1^{Smax}, r_2^{Smax}] \quad (2-13)$$

最后, 火山活动图绘制的推导公式如下所示:

$$A = kT \ln[r_s h / kT] \quad (2-14)$$

2.5 研究对象

双缺位碳基单原子 Fe 催化剂基底是高度稳定的结构。因此，本研究选用通过配位环境调控的七种碳基单原子催化剂，分别为 Fe-N₃B、Fe-N₃C、Fe-N₄、Fe-N₃O、Fe-N₃S、Fe-N₃P、Fe-N₃Cl，其构型如图 2-1 所示。

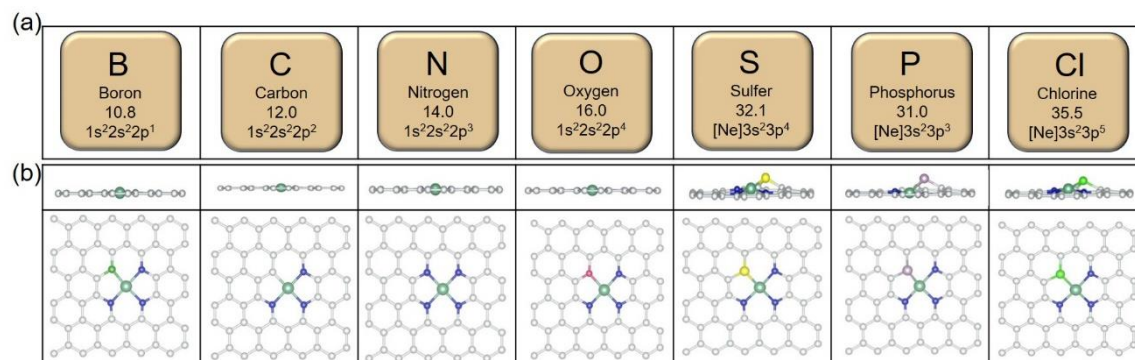


图 2-1 (a) 7 种非金属配位原子 (b) 结构优化后的碳基单原子催化剂基底

2.6 本章小结

本章节主要介绍了本研究所用的研究方法和研究对象，对所涉及的 DFT 计算进行了简要的介绍，阐述了其基本定理、所用方程和交换泛函等，并对 VASP 软件有关的计算公式和参数设定进行了简单描述。本章的末尾部分陈述了有关建立火山图的理论基础以及展示了通过配位环境调控继而进行结构优化得到的碳基单原子 Fe 催化剂基底的构型。

第 3 章 碳基单原子 Fe 催化剂的理论构型与烟气组分吸附特性

碳基单原子材料因其高催化活性和高选择性，在吸附剂、催化剂、传感器等各个领域引起了广泛关注。吸附特性的调控是上述应用的基础。目前对吸附特性的研究主要集中在调控金属种类上，而忽略了微环境对金属中心的影响，因此本章通过 DFT 计算，系统地研究了配位环境调控碳基单原子铁催化剂的电子结构和对 6 种气体的吸附特性。

通过掺杂不同的配位原子 (B、C、N、O、S、P、Cl)，分析了微环境对各种气体 (NH_3 、 H_2O 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_2) 的吸附构型、电子转移机理和吸附能的影响。通过对前沿分子轨道的分析，可以很好地理解各种石墨基单原子铁催化剂在稳定吸附构型上的差异。此外，系统电负性是吸附能的可靠指标。因此，本章研究建立了电子结构与吸附能的相关性，为进一步研究微环境调控催化剂的吸附特性奠定了基础，为复杂烟气组分新型非贵金属单原子催化剂的开发与设计提供了指导。

3.1 催化剂基底的基本性质

本文选取具有双空位的碳基单原子铁催化剂 (Fe-N_4)。不同的配位原子 (B、C、N、O、S、P、Cl) 取代了附着在 Fe 原子上的 N 原子。相应的键长^[95]、转移电子、结合能和磁矩如表 3-1 所示。

对于 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底，Fe 原子被 3 个相邻的氮原子和 1 个相邻的硼原子锚定，Fe 和 B 之间的键长为 1.88 Å，结合能为 5.45 eV，吸附高度为 0.05 Å，结构稳定性较好。 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 基底，Fe 的原子被相邻的 3 个氮原子和 1 个碳原子锚定，Fe 和 C 之间的键长为 1.87 Å，略小于 Gao 等^[51] (1.89 Å) 的研究，吸附高度为 0.05 Å。结合能 E_b 为 6.33 eV，略小于先前的计算结果 (6.47 eV)^[88]。

对于 Fe-N_4 基底，Fe 原子被相邻的四个氮原子锚定，Fe-N 的键长为 1.89 Å，结合能为 7.14 eV。吸附高度为 0.05 Å，Fe 原子几乎嵌入在石墨烯平面上，与 Zhou^[68] 的数值一致。对于 $\text{Fe-N}_3\text{O}$ 体系，Fe 的原子被 3 个相邻氮原子和 1 个相邻的氧原子锚定，Fe-O 的键长为 1.95 Å，略高于 Gao 等^[51] 人的研究 (1.93 Å)，结合能为 5.63 eV，吸附高度为 0.05 Å。对于 $\text{Fe-N}_3\text{S}$ 体系，Fe 的原子被 3 个相邻的氮原子和一个硫原子锚定，Fe 和 S 的键长为 2.11 Å，吸附高度为 0.05 Å。计算出的 Fe 嵌入双空位石墨烯的 E_b 为 5.46 eV。

表 3-1. 吸附高度 (h , Å), Fe 原子和掺杂原子之间的键长 (d , Å), 从 Fe 原子转移到载流子的电子量 (Δq , e), 结合能 (E_b , eV) 和磁矩 (M , μ_B)。

基底	$h(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$\Delta q(e)$	$E_b(\text{eV})$	$M(\mu_B)$
Fe-N ₃ B	0.05	1.88	0.85	5.45	2.58
Fe-N ₃ C	0.05	1.87(1.89 ^[51])	1.00	6.33(6.47 ^[88])	2.36
Fe-N ₄	0.05(0.05 ^[68])	1.89(1.89 ^[68])	1.03(1.08 ^[68])	7.14(7.13 ^[68])	2.00(2.00 ^[68])
Fe-N ₃ O	0.05	1.95(1.93 ^[51])	0.96	5.63	1.38
Fe-N ₃ S	0.07	2.11	0.90	5.46	1.47
Fe-N ₃ P	0.05	2.17(2.17 ^[51])	0.92	6.05(6.47 ^[88])	1.99
Fe-N ₃ Cl	0.07	2.05	0.86	4.20	1.03

对于 Fe-N₃P 体系, Fe 的原子被相邻的 3 个氮原子和 1 个磷原子锚定, Fe-P 键长为 1.87 Å, 吸附高度为 0.05 Å。计算的 Fe 嵌入双空石墨烯的 E_b 为 6.05 eV, 略小于先前的计算结果 (6.47 eV^[88])。对于 Fe-N₃Cl 体系, Fe 的原子被 3 个相邻的氮原子和一个氯原子锚定, Fe 和 Cl 的键长为 2.05 Å, 吸附高度为 0.05 Å。

7 种催化剂均具有较大的结合能, 表明催化剂具有良好的稳定性。此外, 7 种单原子 Fe 催化剂的计算结果与前人结果吻合较好, 可以进一步保证本工作的合理性和有效性。

3.2 烟气吸附特性研究

3.2.1 吸附能和吸附构型

本研究通过 DFT 模拟计算了各基底对 6 种气体的吸附能, 吸附能汇总如图 3-1 所示, 其稳定的吸附构型分别如图 3-2 到 3-4 所示。如图 3-1 所示, 在不同基底的催化剂上, 各基底对相同气体的吸附能不同, 且存在着明显差异, 说明配位环境调控对催化剂吸附各气体的吸附能有较大的影响, 其配位环境调控对催化剂的吸附性能影响显著, 因此我们可以通过改变基底的配位环境来实现对催化剂性质的调控。

值得注意的是, NH₃ 和 H₂O 在各基底上的吸附能较小, 属于作用较弱的物理吸附类型。在 6 种气体中, NO、NO₂ 和 O₂ 在七种不同催化剂上的吸附能都较大, 在各基底上的吸附都较为稳定, 尤其是 B、P 掺杂的基底, 说明碳基单原子 Fe 催化剂具有催化 NH₃-SCR 的潜力。

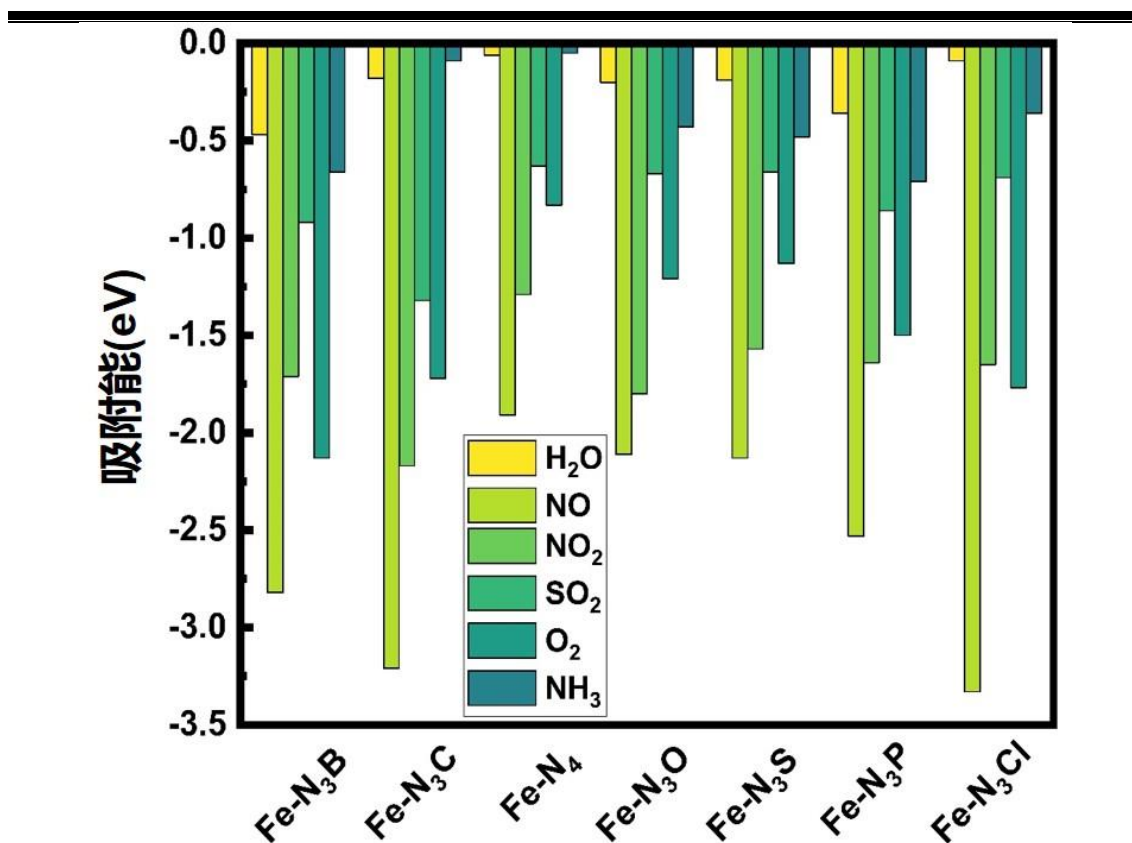


图 3-1 各基底的吸附能汇总

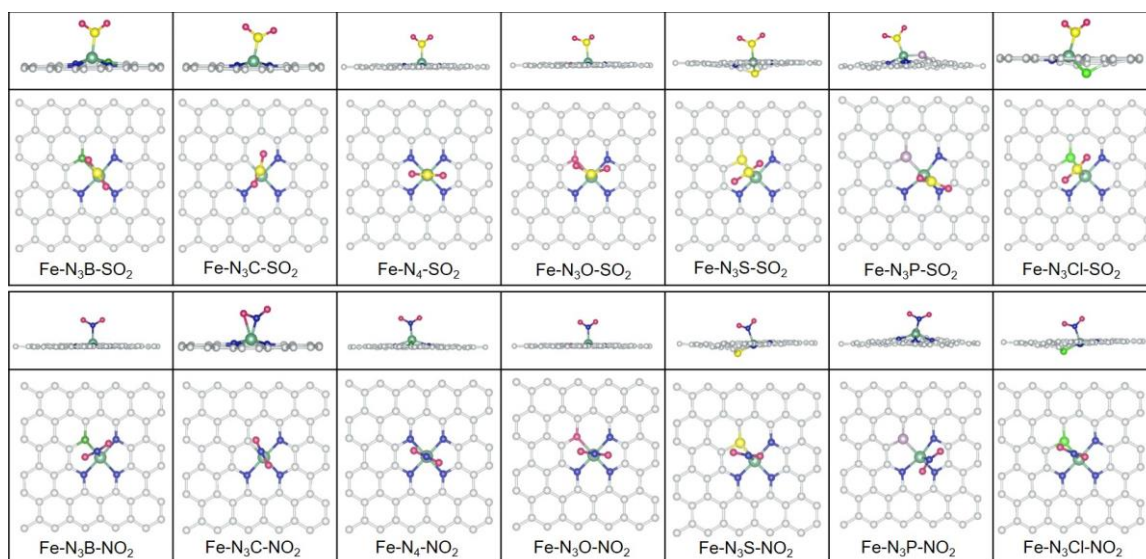

 图 3-2 SO₂ 和 NO₂ 气体吸附的稳定构型

图 3-2 为 SO₂ 和 NO₂ 的稳定吸附构型图^[96], SO₂ 气体均以 Fe-S 键的形式吸附在七种基底上, 吸附成键方式同 Tang 等的研究结果相似^[97]。NO₂ 在 Fe-N₃C 上吸附时会形成 Fe-O 键和 Fe-N 两个化学键, 而在其他基底上吸附时则形成一个 Fe-N 键, 吸附构型同 Zhou 等^[97]在碳基单原子 Au 催化剂上的计算结果相似, 证明了该计算结果的准确性。

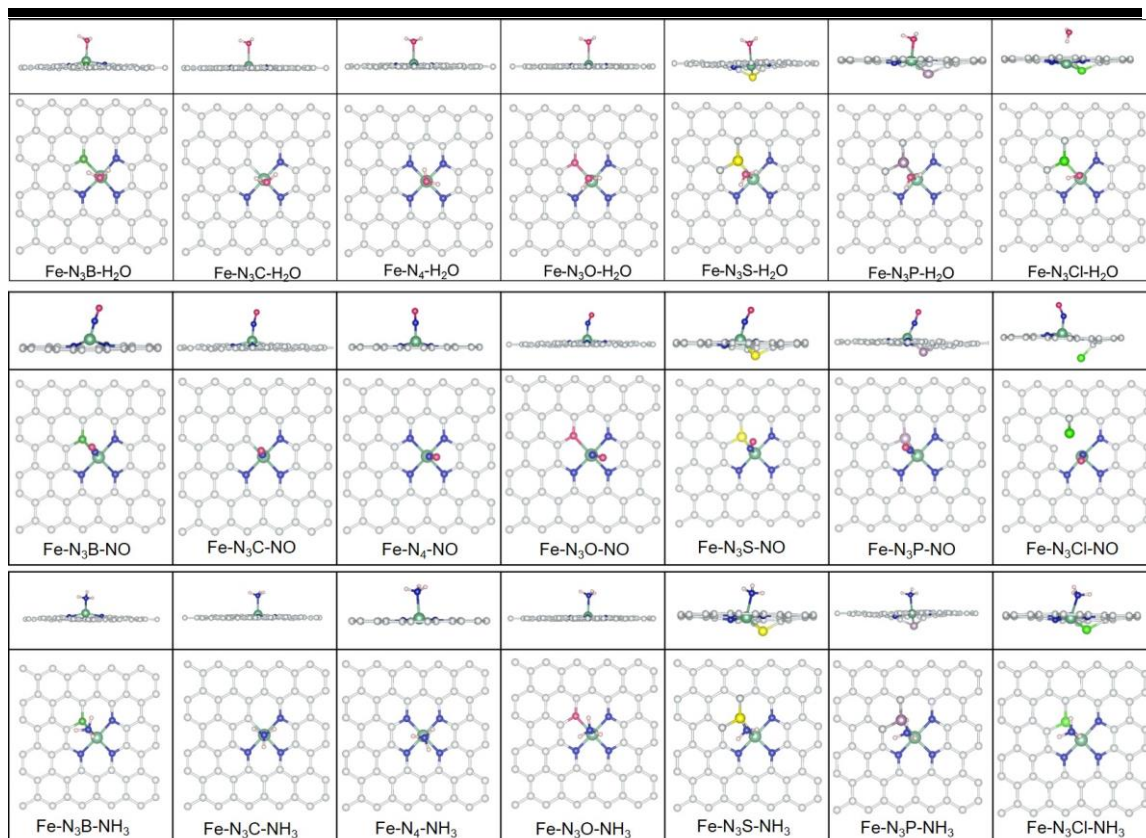

 图 3-3 H_2O 、 NO 和 NH_3 的吸附构型

图 3-3 为 H_2O 、 NO 和 NH_3 在各基底上的稳定吸附构型图， H_2O 在七种基底上的吸附都是同基底上的 Fe 原子形成 Fe-O 键， NO 的吸附都为 N 端吸附^[98-100]，形成 Fe-N 键， NH_3 则均以 Fe-N 键吸附在基底上。

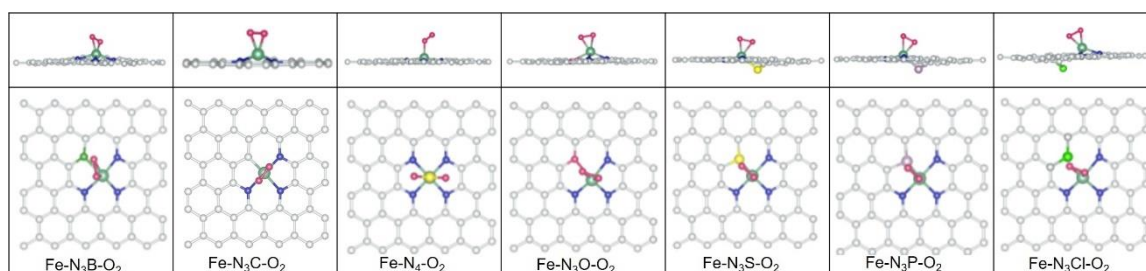
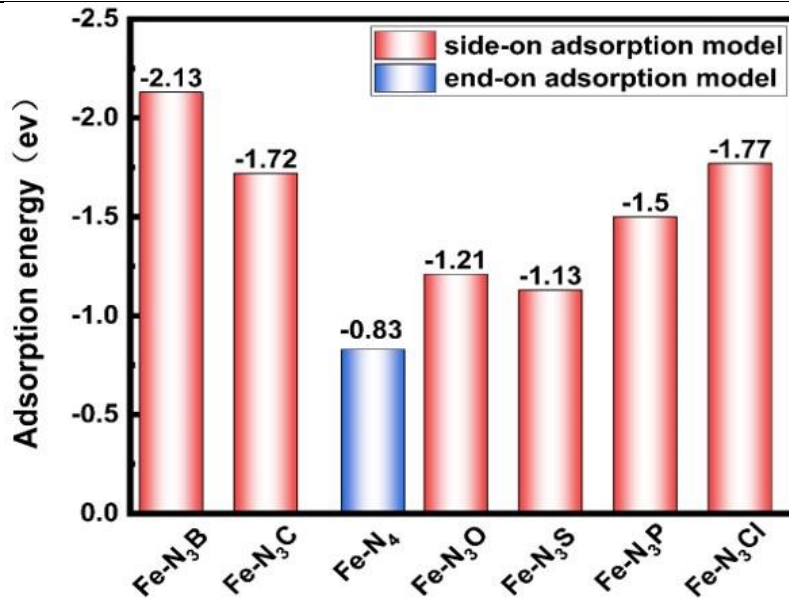
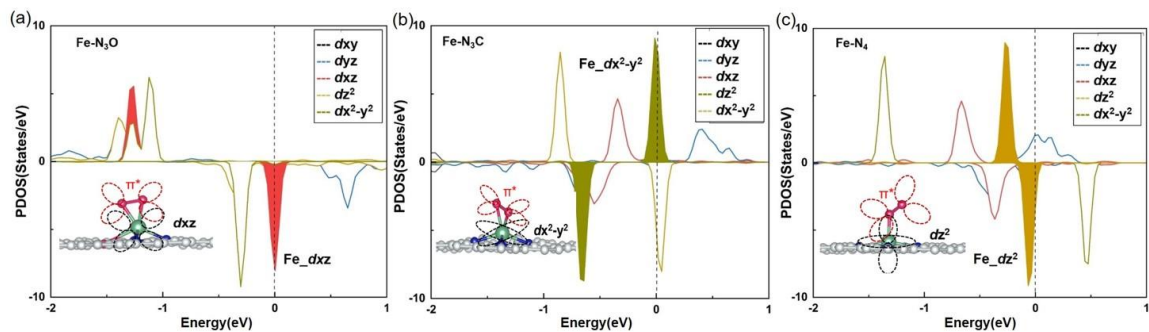

 图 3-4 O_2 的吸附构型

图 3-4 为 O_2 在各基底上的吸附，其吸附能数值如图 3-5 所示。通过分析每种气体在催化剂上的吸附构型，我们发现不同碳基单原子 Fe 催化剂对 O_2 的吸附能存在显著差异。值得注意的是， O_2 在七种基底上最稳定的吸附构型发生了有趣的变化。除 Fe-N_4 外， O_2 在 Fe/GS 上最稳定的吸附构型都是侧吸模式^[101]，因此本文对这一现象进行了进一步地研究。


 图 3-5 各基底上 O₂ 最稳定吸附构型的吸附能

进一步研究 Fe-N₄ 底物对 O₂ 吸附构型不同的原因。从电子结构方面来看，在 Fe/GS 的电子转移过程中，电子从价带的最大价带（VBM）转移到 O₂ 分子的最低未占据分子轨道（LUMO）^[102]，如图 3-6 所示。考虑到该键合过程应遵循前沿分子轨道法中的对称匹配原理，我们研究了 O₂ 分子和 Fe/GS 的前沿分子轨道分布。由于它们的吸附构型与底物密切相关，因此我们分析了单原子 Fe 的 *d* 轨道以分裂为离散能级，对于两个量子态（一个来自 Fe，另一个来自吸收态）之间的相互作用，它们的波函数或它们之间的重叠与它们的能量分离一样重要。由于表面金属原子与吸附物的相互作用，在一定程度上涉及所有 *d* 轨道，其活性可以用平均量来合理描述，即 *d* 带中心。对于 SACs，吸附主要与一个金属原子相互作用，可以想象，FOs 是最重要的。


 图 3-6 (a)Fe-N₃O 基底上 *d* 轨道分析；(b)Fe-N₃C 基底上 *d* 轨道分析；(c)Fe-N₄ 基底上 *d* 轨道分析

d 轨道的五个平面是对称的，在 5 个 *d* 轨道中，Fe-N₃O 基底的 *dxz* 轨道能量最高，与图 3-6(a)中 O₂ 的 2 π 轨道吻合较好，Fe-N₃C 衬底的 *dx²-y²* 轨道能量最高，如图 3-6(b)所示，Fe-N₄ 衬底垂直轨道的能量最高，只有倾斜的吸附几何形状才能

在 O_2 的 2π 轨道和 Fe-N₄ 的 FO (dz^2) 之间形成 Fe-O 键, 如图 3-6 (c) 所示。其他如图 3-7 所示。

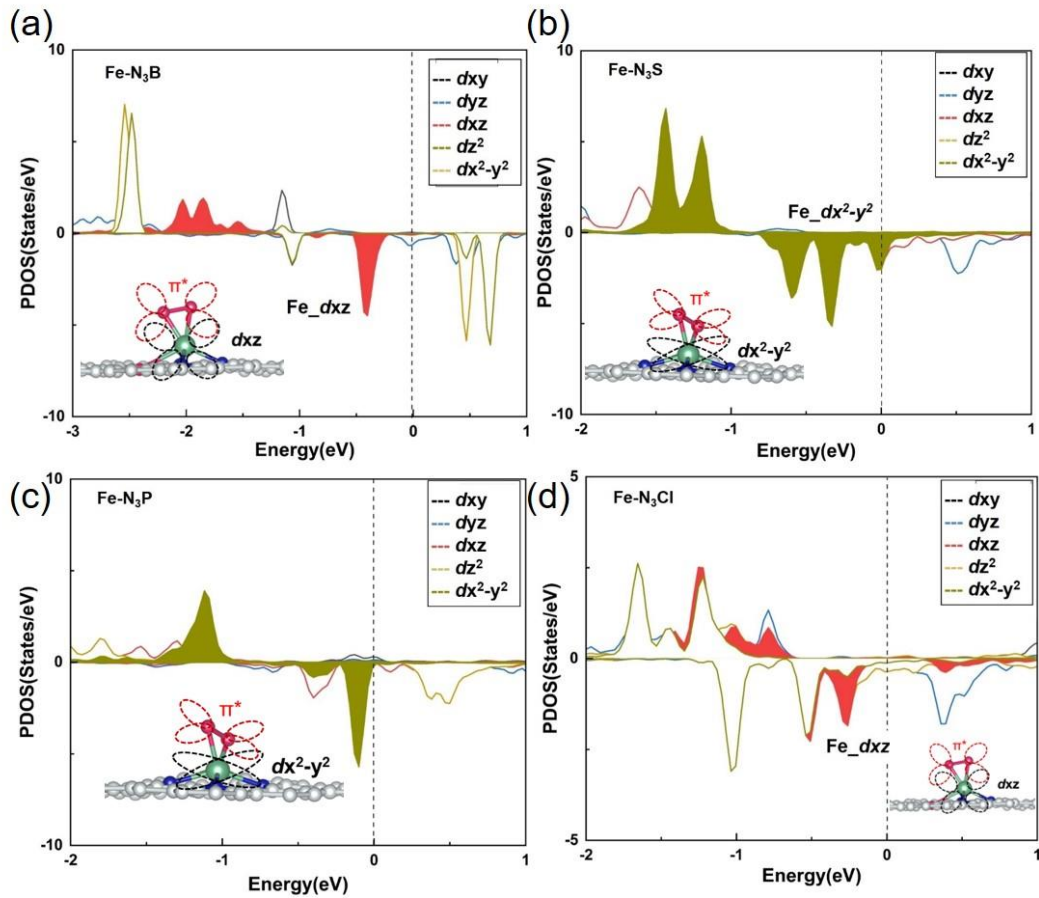


图 3-7 (a)Fe-N₃B 基底上 d 轨道分析; (b)Fe-N₃S 基底上 d 轨道分析; (c)Fe-N₃P 基底上 d 轨道分析; (d)Fe-N₃Cl 基底上 d 轨道分析

在 5 个 d 轨道中, Fe-N₃B 与 Fe-N₃Cl 基底的 dxz 轨道能量最高, 与图 3-7 中 O_2 的 2π 轨道吻合较好, Fe-N₃S 与 Fe-N₃P 基底的 dx^2-y^2 轨道能量最高, 与图 3-7 中 O_2 的 2π 轨道吻合较好, 因此 O_2 在各基底上的吸附构型除 Fe-N₄ 外都是侧吸构型。

3.2.2 六种烟气组分的特点

我们选择烟气中的一些气体进行研究, 包括 O_2 、 H_2O 、 NO_2 、 NO 、 NH_3 和 SO_2 。 NO_2 分子可以很容易地吸附在许多固体表面上, NO_2 是一种酸性氧化物, 可以在水中形成亚硝酸, 表现为酸性。 SO_2 是一种酸性氧化物, 容易吸附在一些固体表面上。 H_2O 分子可以被许多固体吸附, 包括金属、氧化物和碳材料, 可以被认为是酸碱分子, 当它们吸附在碱性固体表面时, 它们的氢原子会释放出来, 表现出弱酸性。在一些催化合成中, NH_3 ^[103] 的吸附往往是关键步骤之一, NH_3 是一种碱性物质, 在水中可以形成氢氧化铵。 NO 的吸附通常需要比 NO_2 更高的温度和更长的时间。 O_2

通常是许多化学反应的催化剂或自由基的来源，因此氧气在固体表面的吸附性能很重要。对于 H_2O 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 、 NH_3 ，通常吸附在物质表面的化学成分是静电引力，即物理吸附。 O_2 吸附通常在材料表面发生氧化反应，这是一种化学吸附行为。同时，当气体吸附在固体表面时，这些吸附往往是通过物理吸附和化学吸附之间的相互作用和协同作用来实现的。

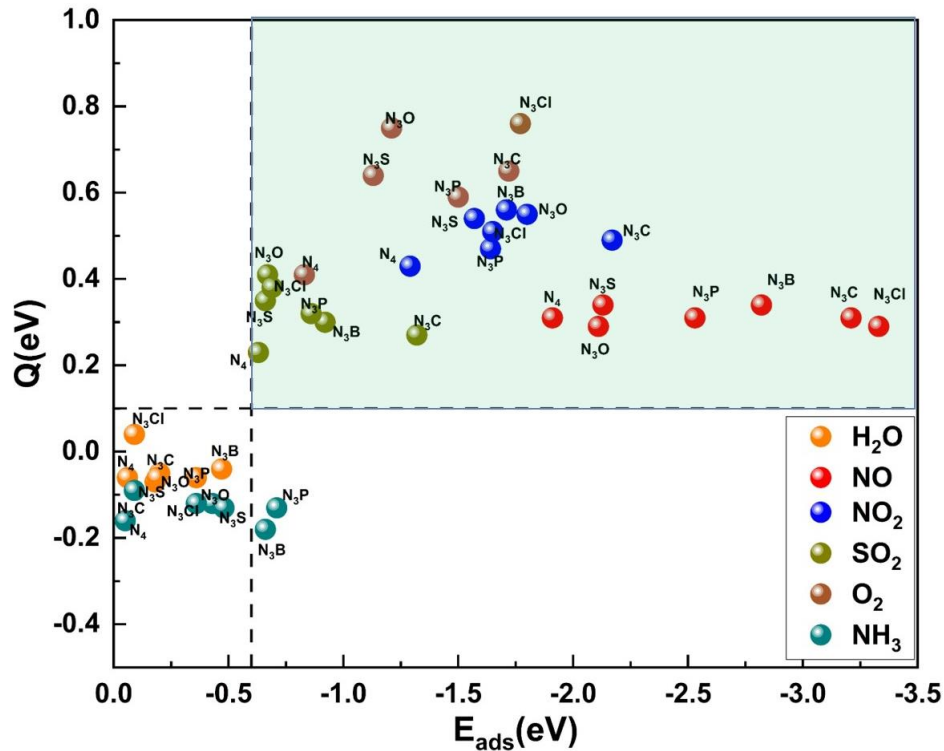


图 3-8 吸附能和电荷的散点图（蓝色区域为化学吸附，空白区域为物理吸附）。

根据不同的研究目的来划分吸附方式区域，物理吸附和化学吸附的边界也不同。当 $Q \leq 0.1 \text{ e}$ 时，该结构属于物理吸附；当 $Q > 0.1 \text{ e}$ 时，该结构属于化学吸附。根据上节得到的吸附能，吸附能数值小于 -0.6 eV 时为化学吸附，吸附能数值大于 -0.6 eV 时为物理吸附。综合吸附能和电荷转移量的大小，所得结果如图 3-8，可以根据各体系吸附的吸附能和电荷转移量得出：对于所选催化剂， NH_3 和 H_2O 的吸附是物理吸附，而其他气体的吸附是化学吸附。

3.3 理解成键机制

为了深入了解掺杂原子如何调控吸附性能，我们分析了每种基底的电子结构，包括磁性、COHP、电子转移以及系统的电负性。

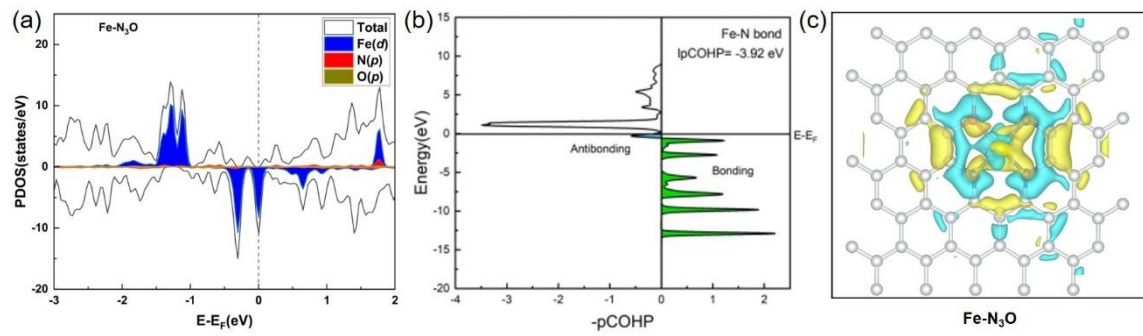


图 3-9 (a)Fe-N₃O 的 PDOS 图谱;(b) Fe-N₃O 催化剂 Fe-O 键的 COHP 分析;(c) Fe-N₃O 电子密度的差分图。

为了进一步研究 Fe 原子与碳基基底之间的相互作用，计算了 7 种催化剂投影态的密度分布，我们以 Fe-N₃O 催化剂为例，其投影态密度如图 3-9(a)所示。其中整体密度分布为黑色，本研究将蓝色覆盖部分作为 Fe 原子的 *d* 轨道密度分布，红色覆盖区域为 N 原子的 *p* 轨道密度分布，棕色为配位原子，从图中可以看出，上下旋曲线不对称，表明存在自旋，并且 Fe-N₃O 结构中没有明显的杂化峰，表明双空位石墨烯基催化剂的结构没有明显的杂化作用，Fe 原子与载体间结合强度主要由电荷转移决定。

其他基底的投影态密度如图 3-10 所示，都没有明显的杂化峰，说明 Fe 原子同碳基载体间也无明显杂化作用。

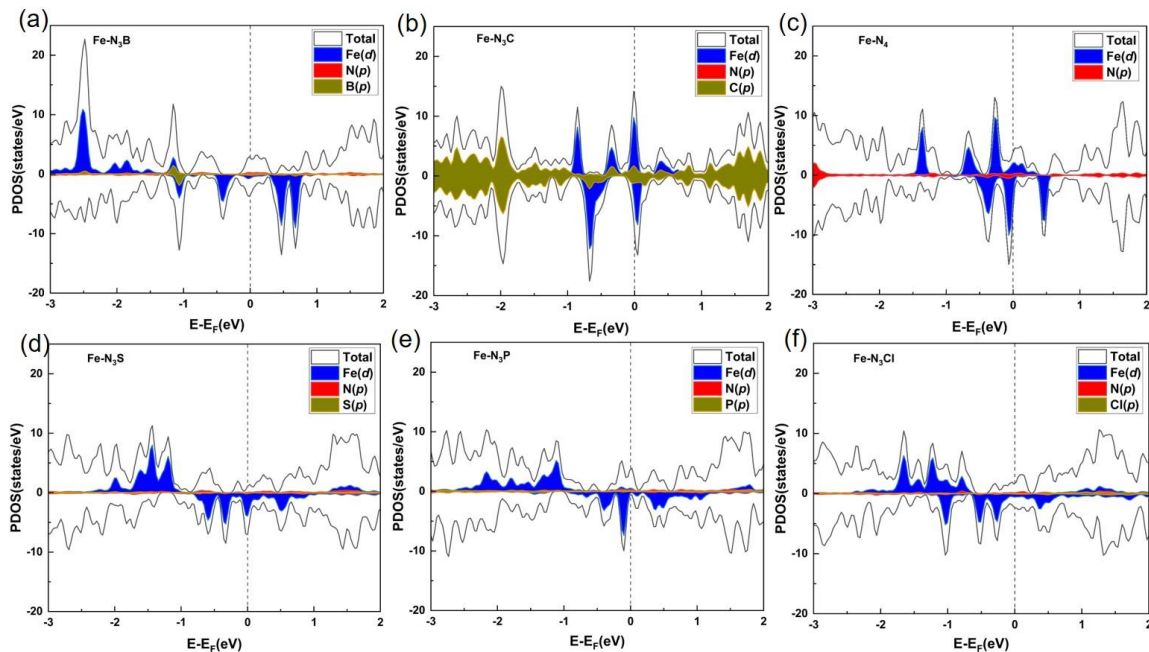


图 3-10 各基底的 PDOS 分析

本文还研究了气体吸附过程中各基底中的 Fe 原子与气体之间的键合强度，其中 Fe-N₃O 基底形成 Fe-O 键的 COHP 如图 3-9(b)所示，可以看出 Fe-O 键的反键轨道波动较大，说明其抗键强度大，键合不稳定。

本研究为深入了解金属原子与配位原子之间的键合机制，研究了 Fe 原子与碳基载体之间的电荷转移。以 Fe-N₃O 催化剂为例，如图 3-9 (c) 所示，黄色区域为电子密度富集，青色区域为电子密度降低。

金属原子 Fe 与周围配位的原子之间可以看出失去了大量电子，电子密度有所下降，而 Fe 原子与周围配位原子之间的键合处电子数目增多，表示得到电子，这表明 Fe 原子与碳基载体之间发生了明显的电荷转移，这种明显的电荷转移过程增强了 Fe 原子与碳基载体之间的相互作用。

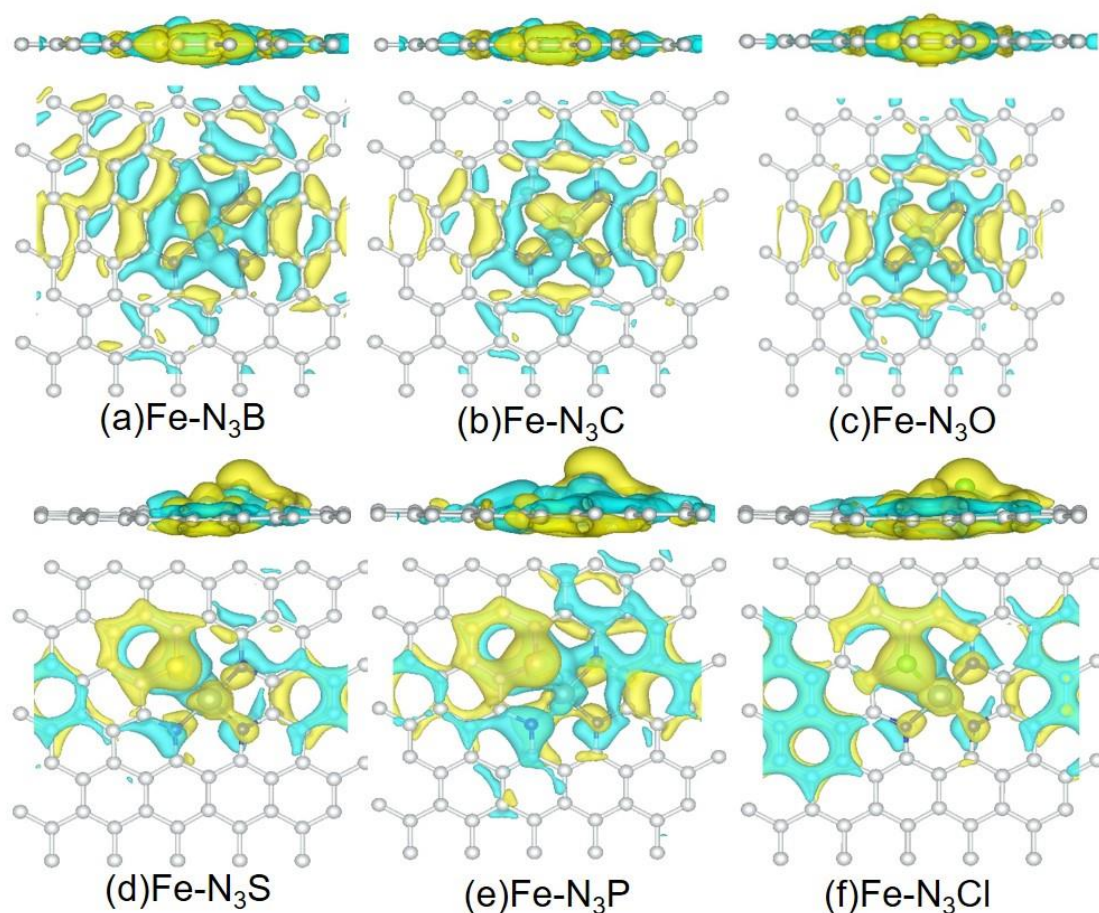


图 3-11 各基底的电子差分密度图

其他基底上与 Fe 原子键合过程中电子密度的变化，如图 3-11 所示。可以看出在 Fe 原子附近被青黄色区域覆盖，说明基底和 Fe 原子之间的电荷转移量多，之间的相互作用较强。

3.4 吸附能与电子结构的关系

3.4.1 吸附能和电子转移量

本研究计算了吸附过程中基底和各气体间的电荷转移量，具体的数值如表 3-2

所示。

表 3-2 吸附气体后与基底间的电子转移量

$\Delta q\text{-gas(e)}$	H ₂ O	NO	NO ₂	SO ₂	O ₂	NH ₃
Fe-N ₃ B	-0.04	0.34	0.56	0.30	1.14	-0.18
Fe-N ₃ C	-0.07	0.31	0.49	0.27	0.65	-0.09
Fe-N ₄	-0.06	0.31	0.43	0.23	0.41	-0.16
Fe-N ₃ O	-0.05	0.29	0.55	0.41	0.75	-0.12
Fe-N ₃ S	-0.06	0.34	0.54	0.35	0.64	-0.13
Fe-N ₃ P	-0.06	0.31	0.47	0.32	0.59	-0.13
Fe-N ₃ Cl	0.04	0.29	0.51	0.38	0.76	-0.12

将各基底吸附气体后与气体间的电子转移与其吸附能进行线性拟合，其结果如图 3-12 所示，可以直观地得到，各基底与吸附气体间的电子转移与吸附能之间没有显著关系。

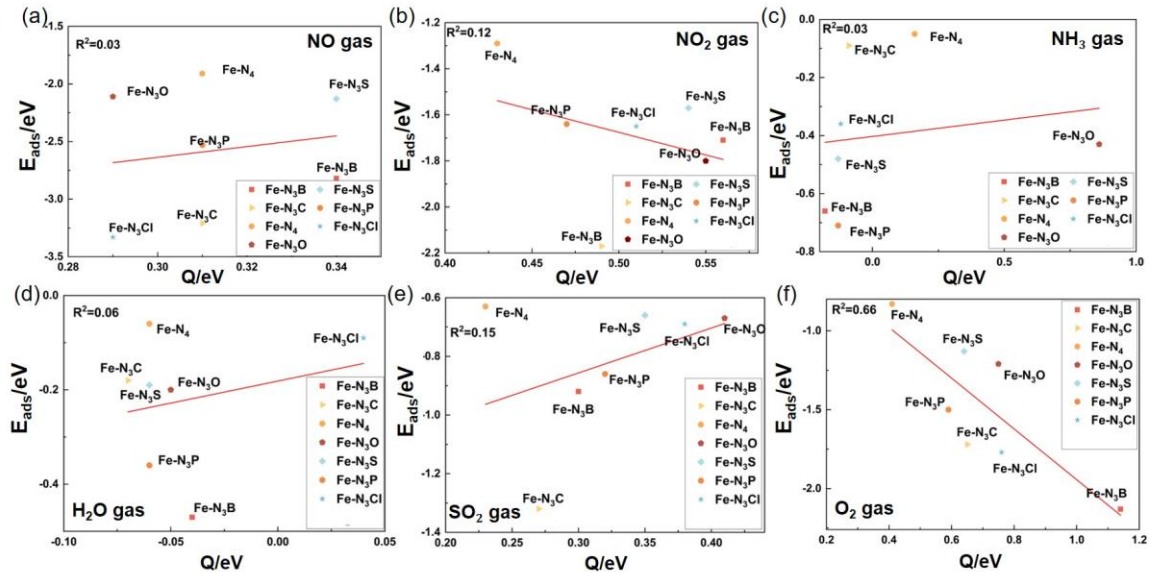


图 3-12 电荷和吸附能之间的线性关系

3.4.2 吸附能和 d 带中心

d 带中心 ε_d ^[104-106]在过渡金属表面催化反应的研究中起着重要作用，根据公式 (3-1) 计算出 7 种碳基单原子催化剂的 d 带中心的数值， d 带中心值见表 3-3。

$$\varepsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E D(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} D(E) dE} \quad (3-1)$$

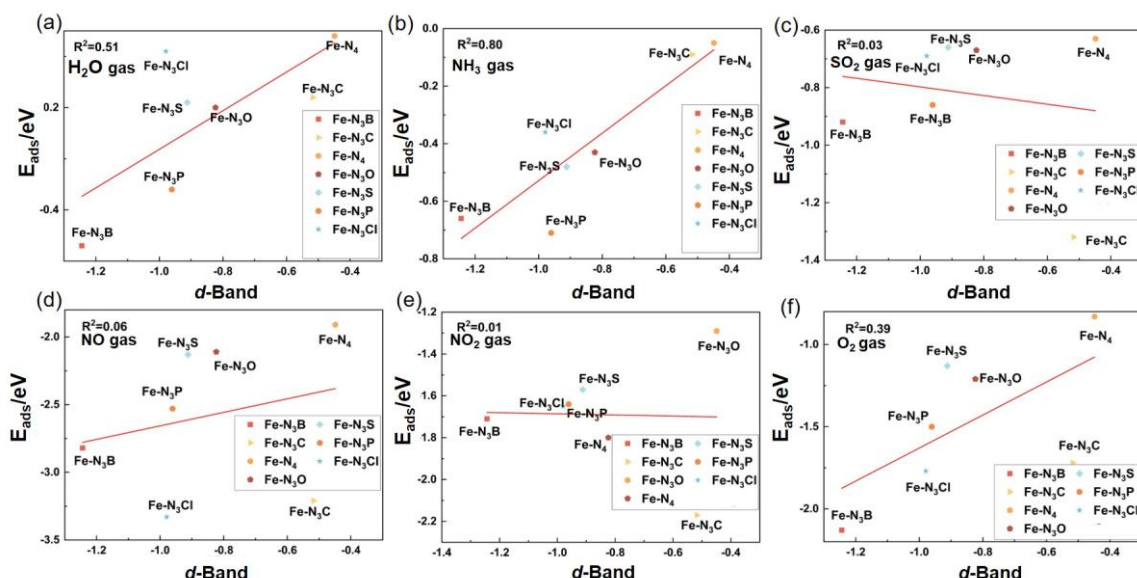
其中 $D(E)$ 是 SACs 中金属原子的总 d 态。

表 3-3 d 带中心数值

d -band center	Fe-N ₃ B	Fe-N ₃ C	Fe-N ₄	Fe-N ₃ O	Fe-N ₃ S	Fe-N ₃ P	Fe-N ₃ Cl
	-1.2436	-0.5174	-0.4487	-0.8233	-0.9121	-0.9609	-0.9794

在不同的碳基单原子 Fe 催化剂体系中，如图 3-13 所示，除 NH₃ 的吸附外，

体系的 d 带中心与吸附能之间没有很好的线性关系。因此, d 带中心不能很好地描述吸附能。



3-13 d 带中心与吸附能的线性关系

3.4.3 吸附能和 COHP

COHP 的键强分析是研究催化剂吸附能的重要因素。在这里, 我们研究了每种气体吸附后七种底物的结合强度, 结果如表 3-4 所示。

表 3-4 COHP 分析

COHP	H ₂ O	NO	NO ₂	SO ₂	O ₂	NH ₃
Fe-N ₃ B	-0.68	-2.53	-0.53	-3.91	-2.66	-0.59
Fe-N ₃ C	-0.86	-5.82	-0.76	-2.38	-2.29	-1.20
Fe-N ₄	-0.73	-5.16	-1.00	-4.09	-3.69	-2.00
Fe-N ₃ O	-0.60	-0.01	0.00	-0.63	-2.92	-1.59
Fe-N ₃ S	-0.72	-2.16	-3.00	-3.60	-2.11	-2.41
Fe-N ₃ P	-0.87	-2.47	-3.44	-3.96	-4.27	-2.57
Fe-N ₃ Cl	-0.04	-0.17	-2.80	-3.53	-2.74	-2.59

对所得的 COHP 数值与吸附能进行线性分析, 结果如图 3-14 所示。我们发现它的相关性较低, 可能是由于没有考虑晶格振动、表面相互作用等因素在分子吸附过程中的作用, 因此可能无法很好地用作描述体系吸附能的描述符。

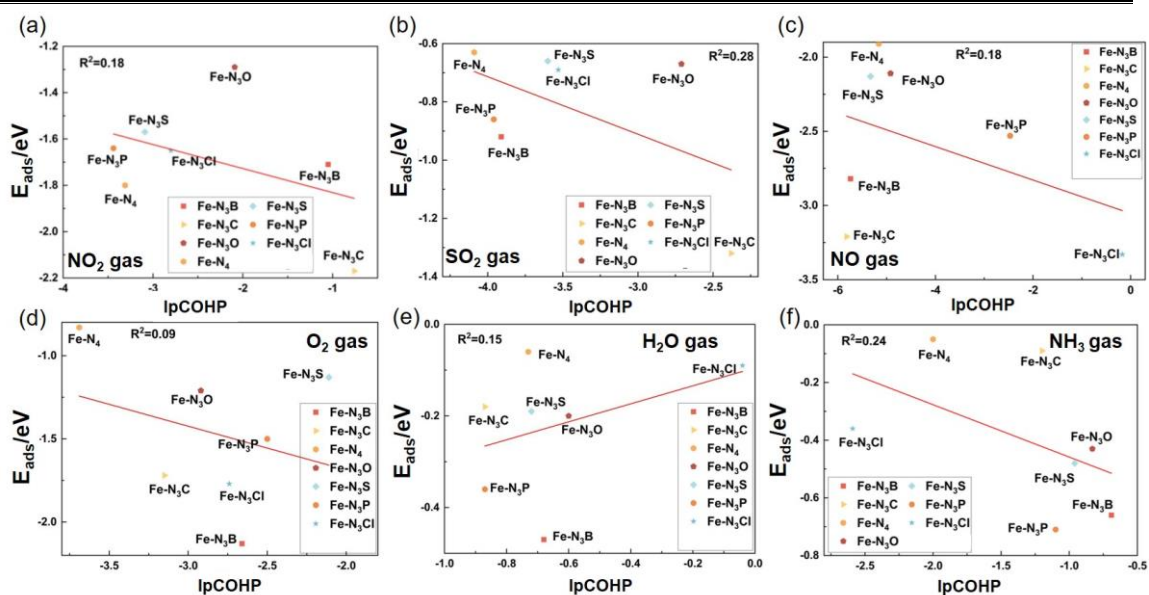


图 3-14 COHP 与吸附能的线性关系

3.4.4 吸附能和系统电负性(X)

系统电负性(X)可以描述金属原子在不同配位环境中的电荷。在本研究中, X(电负性)的值用以下公式计算:

$$X=(xX_C+yX_N-X_M)\frac{\theta_d}{n_d} \quad (3-2)$$

其中 x 是与金属原子相邻的 C 原子数, X_C 是 C 原子的电负性, y 是与金属原子相邻的 N 原子数, X_N 是 N 原子的电负性, X_M 是金属原子的电负性, θ_d 是 d 轨道中占据的电子数, n_d 是 d 轨道中的最大电子数。

在这里, 我们计算了表 3-5 所示的七种基底的系统电负性, 并对每种基底的吸附能进行了线性分析。

表 3-5 各基底电负性

X	Fe-N ₃ B	Fe-N ₃ C	Fe-N ₄	Fe-N ₃ O	Fe-N ₃ S	Fe-N ₃ P	Fe-N ₃ Cl
	5.598	5.904	6.198	6.438	5.922	5.688	6.270

在不同的碳基单原子基底体系中, 除了 NO_2 的吸附外, NO 气体的吸附能与其系统电负性之间的线性相关性也很低。对于 NO 和 NO_2 气体, 其存在单个电子对, 单个电子对会影响其在气体吸附中在催化剂表面的吸附位置和吸附方式, 并且会改变分子的电荷分布, 表现为其大量的电子转移, 从而影响表面性能。

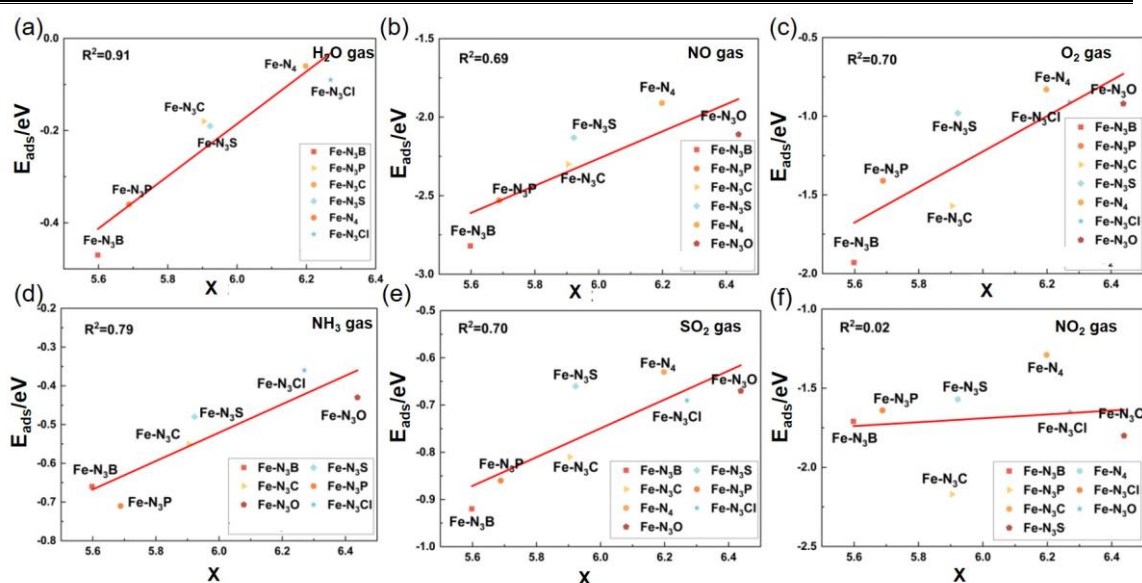


图 3-15 系统电负性与吸附能之间的线性关系

如图 3-15 所示，体系的电负性与吸附能有良好的线性关系。因此，系统电负性可以作为描述符，更好地描述碳基单原子 Fe 催化剂体系中气体的吸附能。

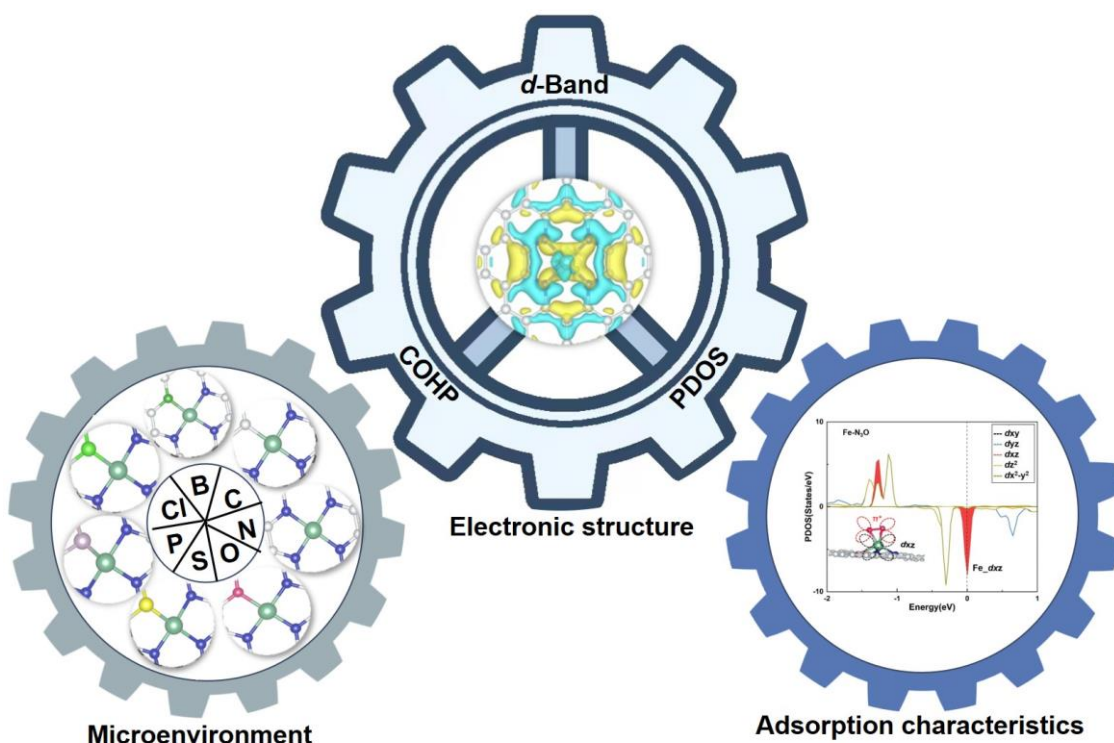


图 3-16 配位环境驱动着单原子催化剂从电子结构到吸附特性的转变

如图 3-16 所示，电子结构是微环境调控与吸附特性之间的桥梁。一方面，所提出的系统电负性描述符由微环境原子本身的系统电负性组成。另一方面，我们建立了系统电负性和吸附能之间的关系。

3.5 本章小结

本章通过配位环境调控构建了七种不同的碳基单原子 Fe 催化剂，研究了 6 种不同烟气成分在七种催化剂表面的吸附特性，获得其稳定吸附构型和吸附能，并分析了各基底的电子结构，讨论了气体吸附的选择性以及电子结构与吸附能之间的线性关系。主要结论总结如下两点：

(1) 构建了七种碳基单原子 Fe 催化剂的几何构型，重点分析了催化剂的电荷密度差分、投影态密度分布和自旋密度分布，研究发现 Fe 原子同碳基载体间的作用主要由电荷转移作用主导。然后本章对 O₂、NO、NO₂、SO₂、H₂O、NH₃ 等 6 种烟气组分在七种催化剂表面的吸附构型进行结构优化，发现 O₂ 在不同催化剂表面的吸附构型有所差异，并从 *d* 轨道的 5 个平面分析出发解释了其在 Fe-N₄ 基底上吸附构型不同的原因。研究发现各基底对不同气体的吸附能存在着显著差异，这说明可通过改变碳基载体实现对催化剂性能的调控，并且 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂对 NO₂、NO 与 NH₃ 的吸附较强，有利于进行 NH₃-SCR 反应。

(2) 通过以上分析，我们可以通过电子结构（PDOS、COHP 和 *d* 带中心）分析建立了配位环境与吸附特性之间的关系，电子结构是微环境调控与吸附特性之间的桥梁。一方面，所提出的系统电负性描述符由微环境原子本身的系统电负性组成。另一方面，本研究建立了系统电负性和吸附能之间的关系。因此，单原子铁催化剂对气体吸附特性的配位环境调控效应已得到很好的认识。

第 4 章 碳基单原子 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂的 NH₃-SCR 机理研究

通过上一章节对碳基单原子 Fe 催化剂的吸附特性分析可得, Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂对氮氧化物的吸附较强, 对 H₂O 的吸附较弱, 可以避免因 H₂O 吸附后占据反应位点而导致的催化剂中毒, 因此 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂易进行 NH₃-SCR 反应。

为了进一步研究 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 催化剂表面上的 NH₃-SCR 反应机理, 我们通过调整反应气体的吸附顺序, 包括 NH₃ 吸附、NO 吸附、NO₂ 吸附和 O₂ 吸附, 构建了所有可能的反应路径。由于反应生成的·OH 也可以作为活性自由基参与 NH₃-SCR 反应, 所以该反应路径也包含在本章工作中。

4.1 反应机理分析

表 4-1 展示了 Fe-N₃B 催化剂表面上的 NH₃-SCR 完整反应体系, 其中 NH₃ 吸附的部分根据调整 NH₃、NO、NO₂ 的吸附顺序分为三条路径进行分析。

表 4-1 催化剂表面上 NH₃-SCR 的完整反应机理

序号	反应	序号	反应
第 1 部分: NO 吸附的反应路径		第 3 部分: NO 吸附的反应路径	
1-1	$\text{NH}_3 + \text{NO}^* \rightarrow \text{NH}_2\text{NOH}^*$	5-1	$\text{NH}_3 + \text{NO}_2^* \rightarrow \text{NHNO}^* + \text{H}_2\text{O}$
1-2	$\text{NH}_2\text{NOH}^* \rightarrow \text{N}_2\text{H}^* + \text{H}_2\text{O}$	5-2	$\text{NHNO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \cdot\text{OH}$
1-3	$\text{N}_2\text{H}^* + * \rightarrow \text{N}_2^* + \text{H}^*$	第 4 部分: O ₂ 吸附的反应路径	
第 2 部分: NH ₃ 吸附的反应路径		6-1	$\text{NO} + \text{O}_2^* \rightarrow \text{O}^* + \text{NO}_2$
2-1	$\text{NO} + \text{NH}_3^* + * \rightarrow \text{NH}_2\text{NO}^* + \text{H}^*$	6-2	$\text{NH}_3 + \text{O}^* \rightarrow \text{NH}^* + \text{H}_2\text{O}$
2-2	$\text{NH}_2\text{NO}^* \rightarrow \text{NHNOH}^*$	6-3	$\text{NHNO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \cdot\text{OH}$
2-3	$\text{NH}_2\text{NO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	第 5 部分: ·OH 吸附的反应路径	
3-1	$\text{NH}_3^* + * \rightarrow \text{NH}_2^* + \text{H}^*$	7-1	$\text{NH}_3 + \text{OH}^* \rightarrow \text{NH}_2^* + \text{H}_2\text{O}$
3-2	$\text{NH}_2\text{NO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	7-2	$\text{NH}_2\text{NO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \text{H}_2\text{O}$
4-1	$\text{NO}_2 + \text{NH}_3^* \rightarrow \text{NHNO}^* + \text{H}_2\text{O}$	第 6 部分: 残留 H 原子去除的反应路径	
4-2	$\text{NHNO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \cdot\text{OH}$	8-1	$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$

4.2 Fe-N₃B 催化剂的反应路径分析

4.2.1 NO 吸附的反应路径

图 4-1 是 path1 反应的全部步骤, 其共有三个基本的反应步骤, 有三个过渡态产生。

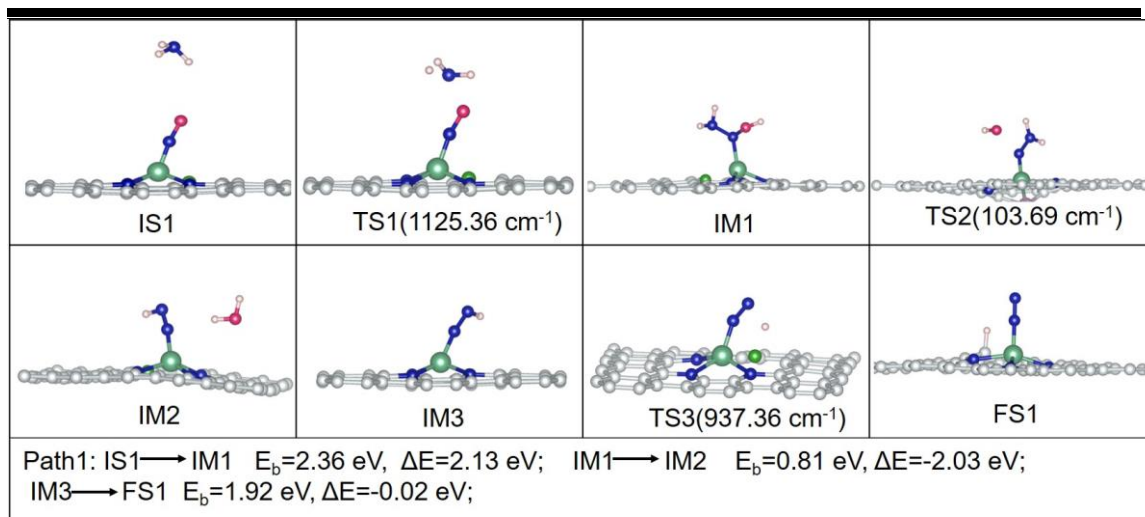


图 4-1 NO 先吸附的反应路径图 (path1)

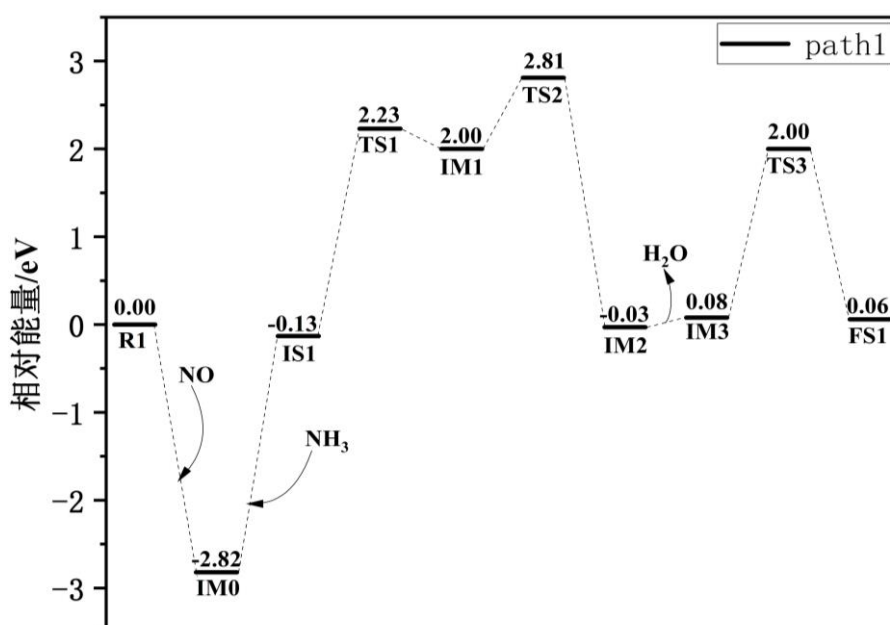


图 4-2 path1 的能量分布图

首先, NO 在基底上稳定吸附, 然后 NH_3 分子分解与 NO 反应, 构成第一步反应的末态 IM1, 此时的反应能垒和反应热分别为 2.36 eV 和 2.13 eV。然后第一步中生成的末态 IM1 作为第二步反应的初态, 进行分解, 由于中间体 (IM1) 是不太稳定的, 过渡态是生成一个 OH 以及吸附在基底上的 N_2H_2^* (TS2), 过渡态 TS2 会继续分解为 N_2H^* 和游离态的 H_2O 。反应能垒是 0.81 eV, 与此同时放出 2.03 eV 的热量。在第三步反应路径中的脱氢过程是放热反应, 其活化能垒为 1.92 eV, 反应热为 -0.02 eV。

因为第一步反应的能垒最高, 所以第一条反应路径的决速步是第一个反应步骤, 其决速步能垒为 2.36 eV, 第一条反应路径的不同阶段能量变化如图 4-2 所示。

4.2.2 NH₃ 吸附的反应路径

NH₃ 的吸附根据气体不同的吸附顺序共分为三条路径进行分析。当 NH₃ 先吸附在基底上时，吸附后的结构可以与 NO、NO₂ 发生还原反应（path2、path4）或者直接进行脱氢反应（path3）。

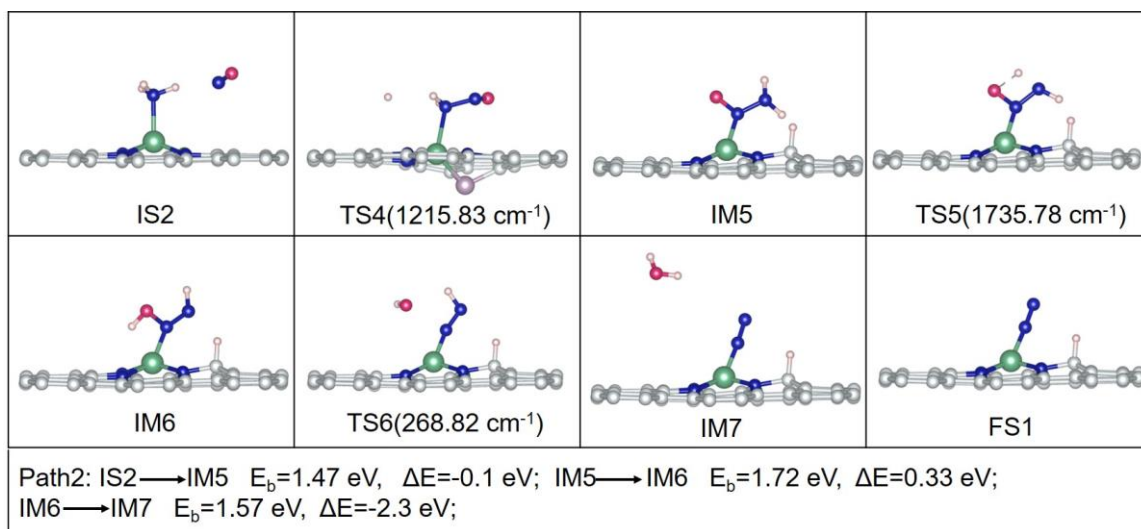


图 4-3 NH₃ 先吸附的反应路径图（path2）

第二条反应路径如图 4-3 所示，第一步是 NO 的还原，首先 NH₃ 分子在基底上稳定吸附，然后 NO 分子攻击吸附在基底上的 NH₃^{*} 分子，NH₃^{*} 分子分解为 NH₂^{*} 和一个游离态的 H 原子，此时 NO 中的 N 原子与吸附在基底上的 NH₂ 中的 N 原子结合，形成过渡态 TS4。同时生成的 H 原子通过迁移，会与基底上与配位原子相邻的 C 原子之间相互作用形成 C-H 键，然后通过形态转变，构成第一步反应的末态 IM5。

此时第一步反应的末态中形成了 NH₂NO 这一中间体，这类中间体已经在刘志明等人^[70]的实验中证实存在，并且该反应路径与单体氧化钒/二氧化钛表面上的反应路径是一致的^[71]。第一步反应 NO + NH₃^{*} + ^{*} → NH₂NO^{*} + H^{*} 的反应能垒为 1.47 eV，同时 0.1 eV 的反应热证明有热量放出，该反应的反应能垒相较于何广智^[71]等人报道的 1.46 eV 的反应能垒略高一点，所以可以证明本研究中的计算是合理且准确的。

第二步反应是 IM5 中吸附态的 O 原子从 NH₂^{*} 中抢夺一个 H 原子构成 OH 键，从而生成新的中间体（IM6）。其中吸附态 NH₂ 中的 H 原子被吸附态的 O 原子抢夺的过程即第二步反应的过渡态 TS5，第二步是吸热反应，反应热为 0.33 eV，其反应能垒为 1.72 eV。

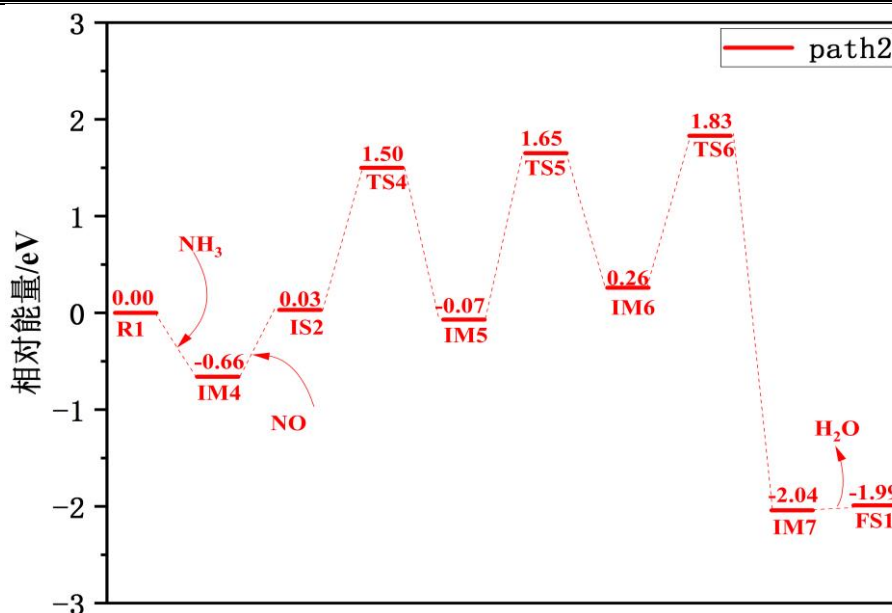


图 4-4 path2 的能量分布图

最后一步反应是 IM6 分解为 H_2O 和 N_2 的过程，IM6 作为第三步反应的初态首先 OH 脱除，然后夺取吸附在 N 原子上的 H 原子，形成游离态的 H_2O 分子和吸附态的 N_2 ，过渡态 TS6 即表示 OH 夺取 H 原子的过程，第三步反应的反应能垒为 1.57 eV，反应热为 2.30 eV，然后游离态的 H_2O 分子脱除，形成最终态 FS1。

第二条路径的不同阶段的能量变化如图 4-4 所示，由于第二步反应的能垒最大，为 1.72 eV，因此第二个反应步骤 (IM5→IM6) 是第二条反应路径的决速步。

图 4-5 展示了 path3 的反应步骤， NH_3 分子首先吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底上，构成第一步反应的初态 IS3，反应路径的第一步是 NH_3 的脱氢步骤，吸附在基底上的 NH_3^* 分子脱掉一个 H 原子，分解成 NH_2^* 和一个游离态的 H 原子，过渡态 TS7 则表示这一过程。游离态的 H 原子迁移到基底上与配位元素相邻的 C 原子上，构成第一步反应的末态 IM8。第一步反应的反应能垒为 1.68 eV，反应热为 -1.32 eV，表示吸收热量。

然后，第一步反应的末态 IM8 中吸附态的 NH_2 与 NO 分子自发反应生成 NH_2NO^* ，这种中间体是存在的，与在催化剂 Mn-TiO_2 上 NH_2NO 的形成是一致的^[72]，反应热为 0.39 eV。过渡态 TS8 表示的是生成 OH 这一过程，生成的 OH 再抢夺剩下吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 H_2O 分子然后脱附掉，即 IM10，最后 H_2O 分子脱除形成最终构型 FS1。第二步的反应能垒为 1.07 eV，反应热为 -2.69 eV，释放出的较大的反应热能够有效地促进后续 N_2 的脱附。

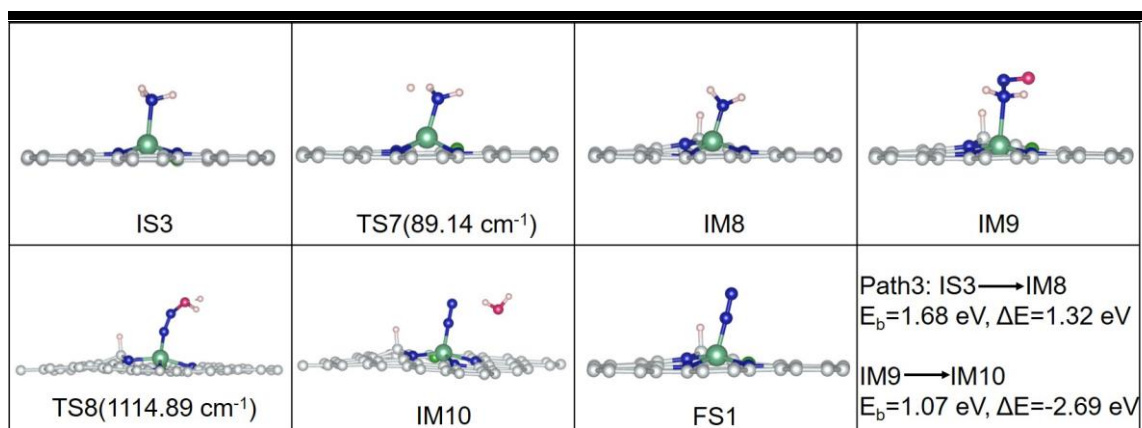
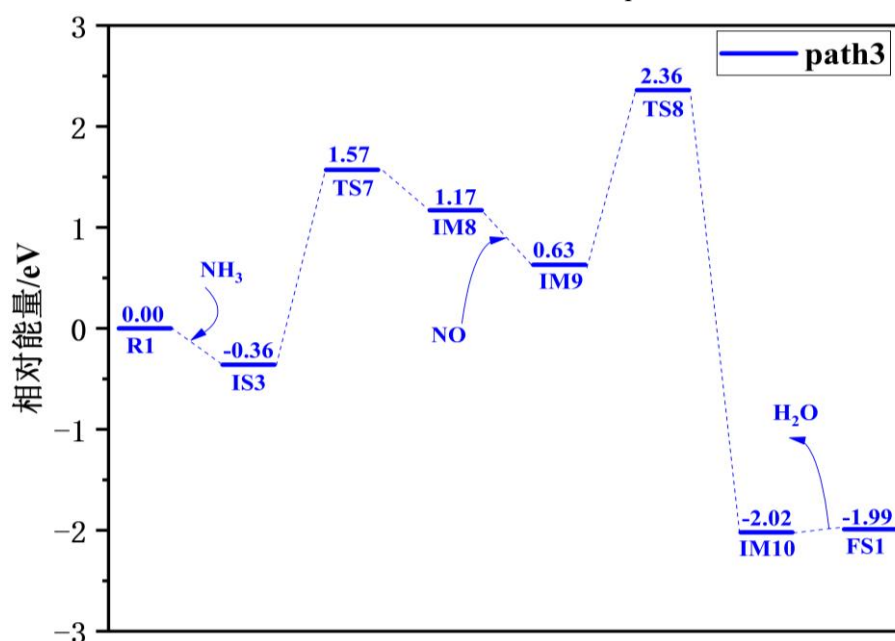

 图 4-5 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path3)


图 4-6 path3 的能量分布图

综上所述，由于第一步反应的反应能垒最高为 1.68 eV，所以第三条反应路径的决速步是第一个反应步骤 (IS3→IM8)，第三条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-6 所示。

第四条反应路径的反应图如 4-7 所示，首先 NH₃ 分子稳定吸附在 Fe-N₃B 基底上，NO₂ 分子上的一个 O 原子夺取吸附在基底上的 NH₃ 中的两个 H 原子形成 H₂O 分子，同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合，生成 NHNO*，第一步的反应能垒为 0.55 eV，同时需要吸收 0.52 eV 的热量。可以看出反应能垒很低，证明该反应易发生。

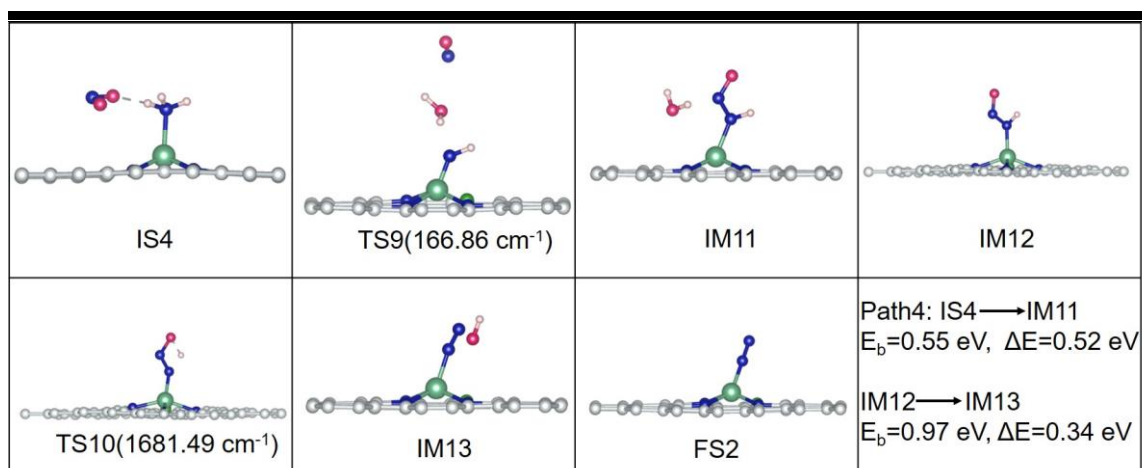
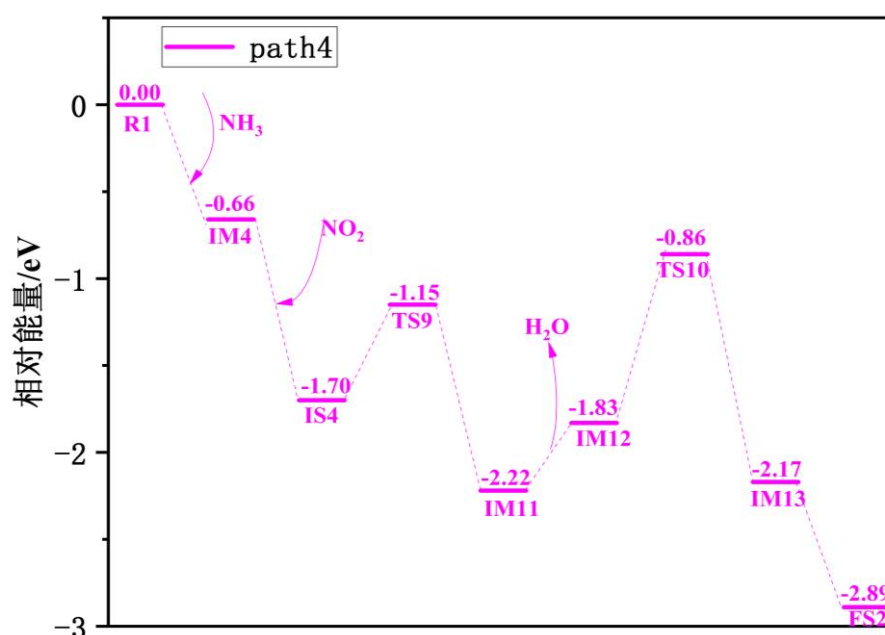

 图 4-7 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path4)


图 4-8 path4 的能量分布图

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后, 形成 IM12 结构作为第二步反应的初态, 首先, O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子, 形成 O-H 键, 这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成, 形成的 OH 脱附后, 形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 0.97 eV, 反应热为 0.34 eV。本研究发现这一过程中有生成的·OH, 所以·OH 的吸附反应路径也要考虑, 其具体路径后文中有所涉及。然后 IM13 构型脱除 OH 后, 形成 FS2。

因为第二步反应能垒最高, 所以第四条反应路径的决速步是第二个反应步骤, 其决速步能垒为 0.97 eV。可以看出这一条反应路径的能垒远低于 NH₃ 吸附的路径 2 的 1.72 eV 以及路径 3 的 1.68 eV。因此这条路径很可能为整个反应体系的决速步, 本文后续需对其进行进一步的研究。第四条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-8 所示。

4.2.3 NO₂ 吸附的反应路径

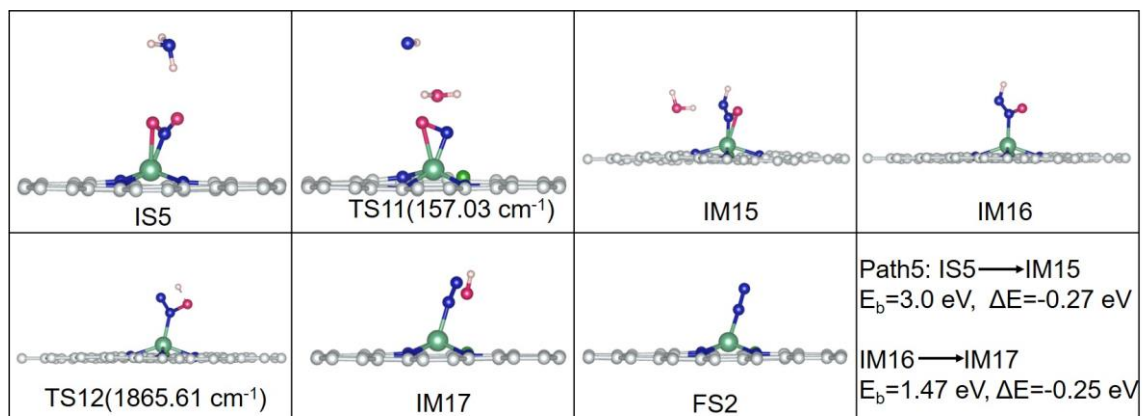


图 4-9 NO₂ 先吸附的反应路径图 (path5)

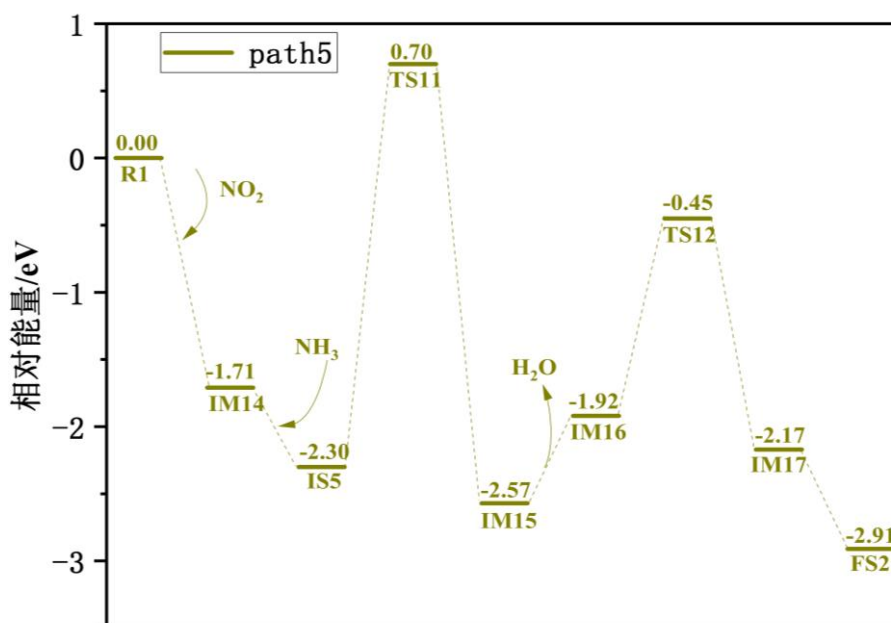


图 4-10 path5 的能量分布图

第五条反应路径如图 4-9 所示, 吸附在基底上的 NO₂ 与 NH₃ 分子形成 H₂O 分子和 NHNO, 该反应的反应能垒较高为 3.00 eV, 反应热为 -0.27 eV。与第四条反应路径的第一步反应相比可以发现, 两个反应都是 NO₂ 的还原反应, 区别在于吸附顺序有所改变, 但是其反应能垒有很大的差异, 这之前 NO 还原反应得出的结论是一致的, 进一步证明研究数据的准确性。第一步反应中生成的 IM15 构型中的 H₂O 分子脱除后形成 IM16, IM16 作为第二步反应的初态, O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子, 形成 O-H 键, 这一过程即表示过渡态 TS12 的形成, 形成的 OH 脱附后形成 IM17 构型, 最后 OH 脱除后生成 FS2 构型。第二步反应的反应能垒为 1.47 eV, 反应热为 -0.25 eV。

第五条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-10 所示, 综上所述可以看出第

一步反应的反应能垒最高为 3.00 eV，所以第一步反应是该路径的决速步。由于该路径反应能垒较高，所以 path5 较难发生。

4.2.4 O₂ 吸附的反应路径

通过我们前面的研究可知^[36]，NO 在 Fe-N₄ 催化剂表面上可以以较低的能垒氧化成 NO₂。

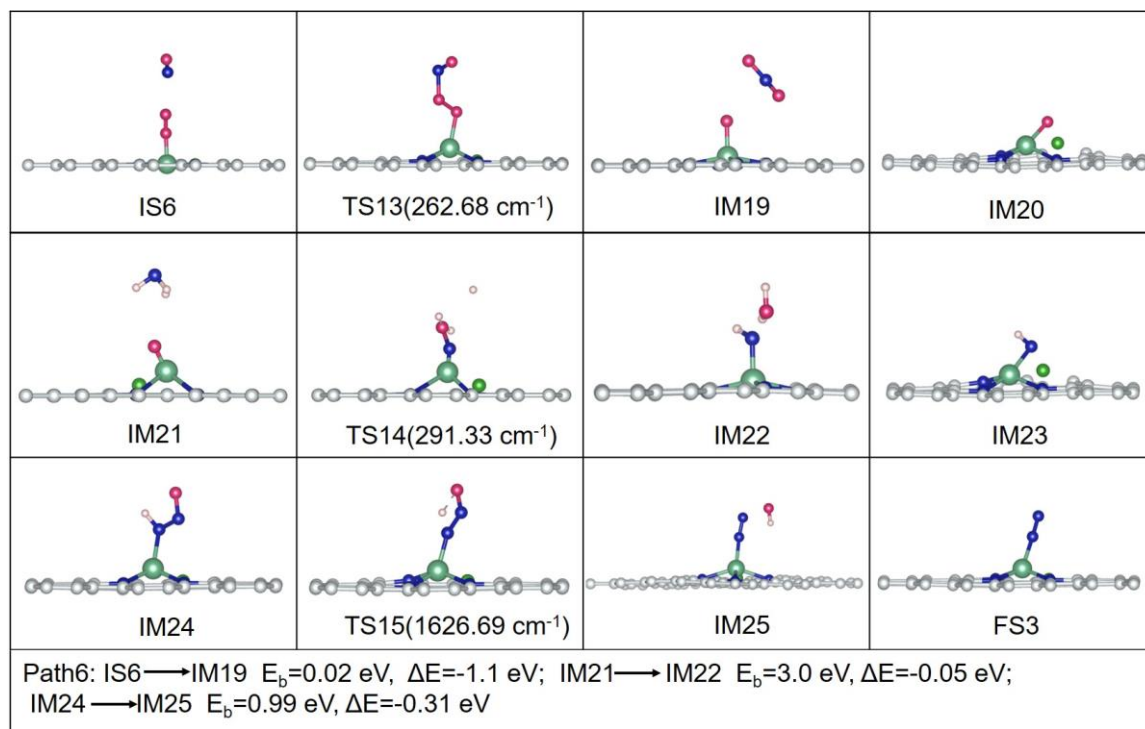


图 4-11 O₂ 先吸附的反应路径图 (path6)

第六条反应路径如图 4-11 所示，在 path6 中，首先是 O₂ 分子的吸附，O₂ 分子侧向稳定地吸附在 Fe-N₃B 基底上，然后气体分子 NO 攻击吸附在基底上的 O₂，不断剥离吸附在基底上的一个 O 原子，过渡态 TS13 表示的就是这一过程，然后生成游离态的 NO₂ 分子和 O* (IM19)，第一步反应的反应能垒极低为 0.02 eV，并反应热为-1.10 eV，表明 NO 很容易被氧化成 NO₂。

然后，IM19 脱除 NO₂ 后生成 IM20 构型，继续与 NH₃ 反应，形成 IM23 构型，这一步反应有较高的能垒 (3.00 eV)，此外，该反应是放热反应，反应热为-0.05 eV。由第二步中反应生成的 NH* (IM23) 与 NO 分子自发反应生成 NHNO* (IM24)，IM24 作为第三步反应的初态，O 原子通过夺取吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 O-H 键，过渡态 TS15 表示的就是这一过程，然后脱附形成 IM25，最后游离态的 OH 脱除，形成最终态 FS3。图 4-12 表示的是 path6 不同阶段的能量变化，从上面的分析可以得到 path6 的第二步反应能垒最高为 3.00 eV，所以第二步反应是该路径的决速步，由于该路径反应能垒较高，所以 path6 较难发生。

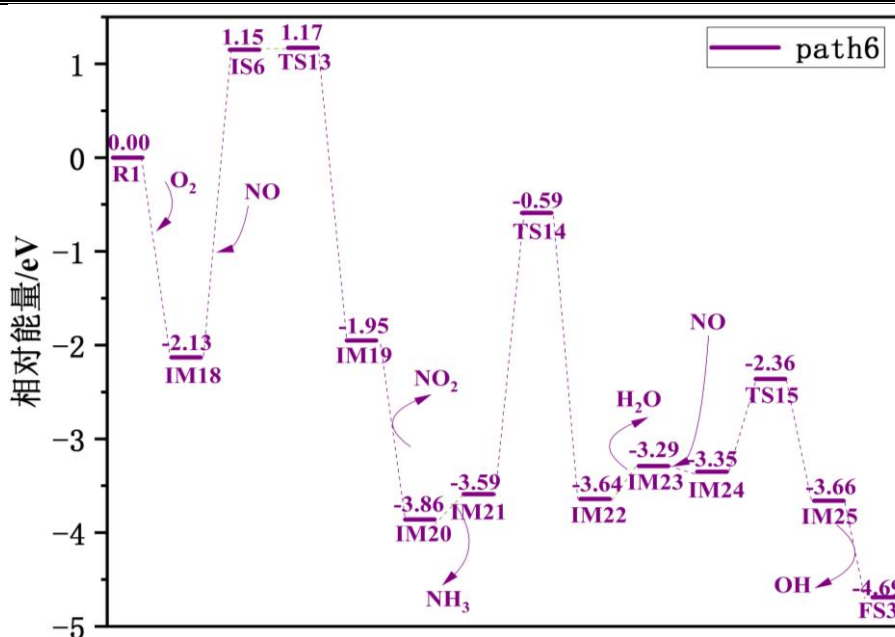


图 4-12 path6 的能量分布图

4.2.5 ·OH 吸附的反应路径

第七条反应路径如图 4-13 所示，首先 OH 吸附在 Fe-N₃B 基底上，NH₃ 分子攻击吸附在基底上的 OH，IS7 作为第一步反应的初态，NH₃ 分子分解为 NH₂ 和 H 原子，过渡态 TS18 表示的就是这一过程，然后游离态的 H 原子与吸附在基底上的 OH 结合形成 H₂O 分子，同时生成的 NH₂ 吸附在基底上，形成末态 IM27。

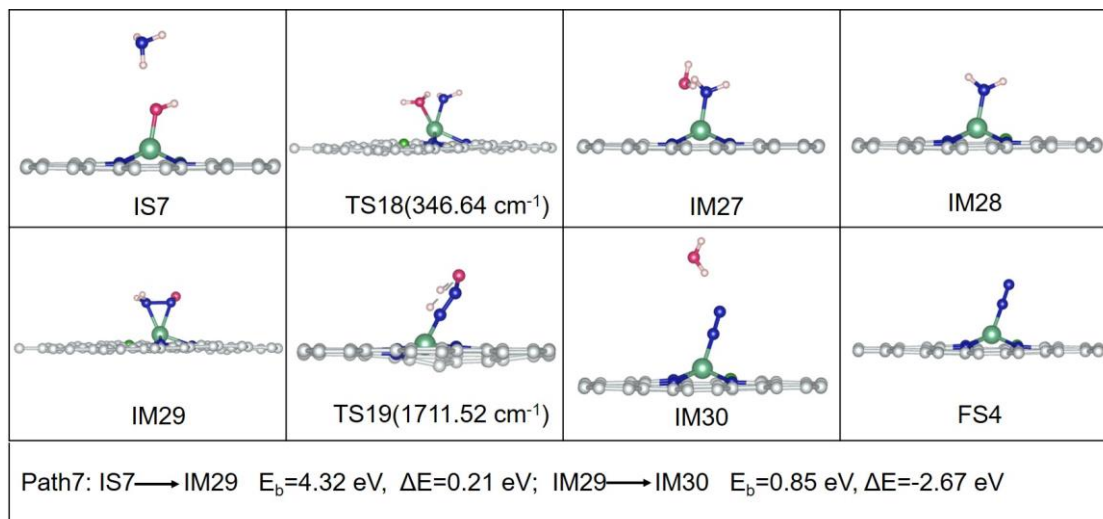


图 4-13 OH 先吸附的反应路径图 (path7)

第一步反应的反应能垒为 4.32 eV，反应热为 0.21 eV。第一步反应生成的 H₂O 分子脱附后形成 IM28，此时吸附态的 NH₂ 可与 NO 气体分子自发反应生成 NH₂NO* 并释放出 0.24 eV 的热量。将其作为第二步反应的初态，首先 O 原子相继夺取吸附在 NH₂ 上的两个 H 原子，形成 H₂O 分子，过渡态 TS17 表示的就是这一过程。

反应能垒为 0.85 eV，反应热为 -2.67 eV，然后 H_2O 分子脱除后，形成最终构型 FS4。

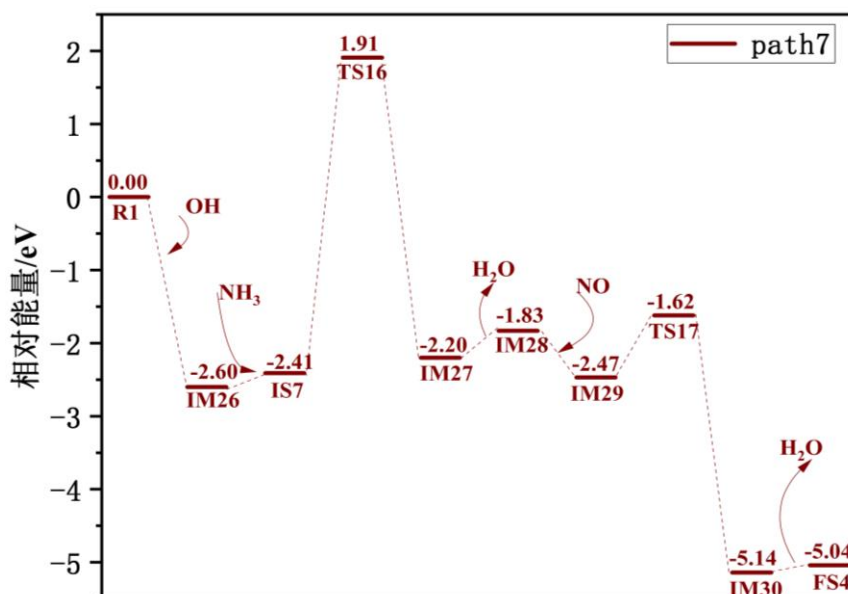


图 4-14 path7 的能量分布图

第七条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-14 所示，综合上述研究可知，第一个反应步骤 ($\text{IS7} \rightarrow \text{IM27}$) 的反应能垒最高为 4.32 eV，所以该反应为第七条反应路径的决速步，由于该路径反应能垒较高，所以 path7 较难发生。

4.2.6 残留氢原子去除的反应路径

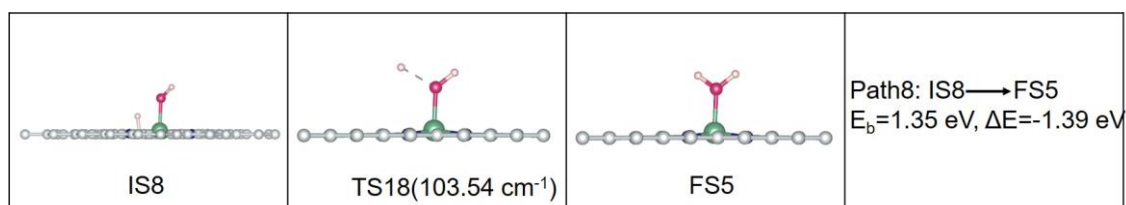


图 4-15 H 原子的反应路径图 (path8)

通过研究发现，第一条路径到第三条路径中产生的 H 原子可以与第四条路径到第六条路径中产生的 OH 相互作用生成 H_2O ，进而形成闭环。所以第八条反应路径如图 4-15 所示，首先 OH 吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂上，此时在基底上吸附的 H 原子与 OH 相互吸引，过渡态表示的则是这一过程，然后形成末态 FS5， H_2O 分子的吸附能较小，所以容易脱附。第一步反应的反应能垒为 1.35 eV，反应热为 -1.39 eV，第八条反应路径的能量变化如图 4-16 所示。

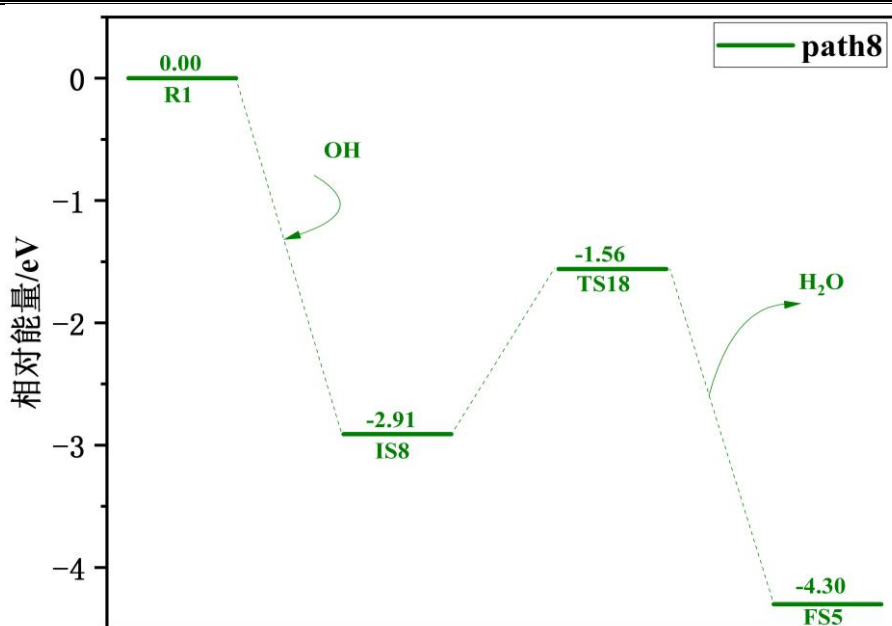


图 4-16 path8 的能量分布图

4.2.7 Fe-N₃B 催化剂的总反应路径分析

综上所述，本研究绘制了反应框架图，如图 4-17 所示，NH₃ 分子中的 N 原子图中用蓝色表示，NO 与 NO₂ 中的 N 原子在图中用红色表示，便于区分。在 Fe-N₃B 催化剂表面上可能发生的反应路径共有七条，在七条反应路径中，各反应路径的决速步在图中用红色标记，显示的能垒数值即本路径的决速步能垒，单位为 eV。

由图 4-17 可知，path4 的决速步能垒为 0.97 eV，远低于 path1 的 2.36 eV、path2 的 1.72 eV、path3 的 1.68 eV、path5 的 3.00 eV、path6 的 3.00 eV 和 path7 的 4.32 eV。从各路径的决速步能垒来看，第四条反应路径是 Fe-N₃B 催化剂催化 NH₃-SCR 的主要反应路径，有利于 N₂ 的生成。path5、path6、path7 三条路径的反应能垒较高，说明这三条路径较难发生，因此本研究将重点研究第四条反应路径，path4 即 Fe-N₃B 基底催化 NH₃-SCR 反应的决速步。

步骤一: $\text{NO}_2 + \text{NH}_3^* \rightarrow \text{NHNO}^* + \text{H}_2\text{O}$
 步骤二: $\text{NHNO}^* \rightarrow \text{N}_2^* + \cdot\text{OH}$

本研究绘制了第四条反应路径的催化循环图，如图 4-18 所示，第一步反应是吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底上的 NH_3 与 NO_2 分子反应，生成中间体 NHNO^* 与一个 H_2O 分

子，第二步反应则是中间体 NHNO^* 的分解过程。

4.3 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂的反应路径分析

$\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 完整反应机理同表 4-1，本文将整个反应路径划分为 6 个部分，一共有 8 条路径进行分析。

4.3.1 NO 吸附的反应路径

path1 反应的全部步骤如图 4-19 所示，其共有三个基本的反应步骤，有三个过渡态产生。

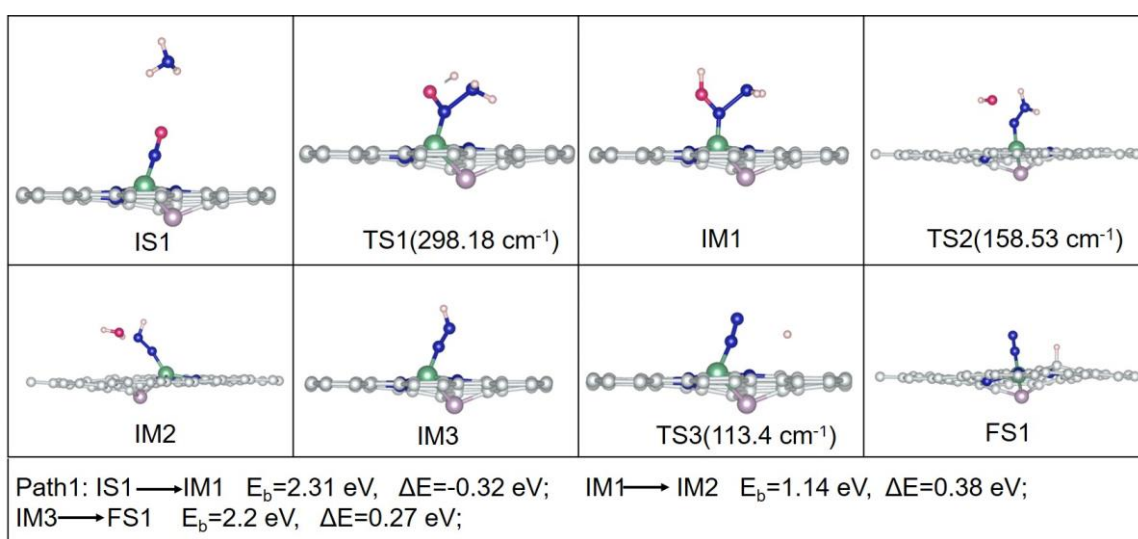


图 4-19 NO 先吸附的反应路径图 (path1)

首先，NO 在基底上稳定吸附，然后 NH_3 分子分解为 NH_2 和一个 H 原子，即形成过渡态 TS1，游离的 NH_2 中的 N 原子与吸附态的 NO 中的 N 原子结合，游离的 H 原子与吸附态的 O 原子结合，构成第一步反应的末态 IM1，此时的反应能垒和反应热分别为 2.31 eV 和 -0.32 eV，放出 0.32 eV 的热量。然后第一步中生成的末态 IM1 作为第二步反应的初态，进行分解，由于中间体 (IM1) 是不太稳定的，过渡态是生成一个 OH 以及吸附在基底上的 N_2H_2^* (TS2)，过渡态 TS2 会继续分解为 N_2H^* 和游离态的 H_2O 。反应能垒是 1.14 eV，与此同时放出 0.38 eV 的热量。第三步反应路径是吸热反应，其活化能垒为 2.20 eV，反应热为 0.27 eV。

由于第一个反应步骤反应能垒最高，因此第一步反应是第一条反应路径的决速步，其决速步能垒为 2.31 eV，第一条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-20 所示。

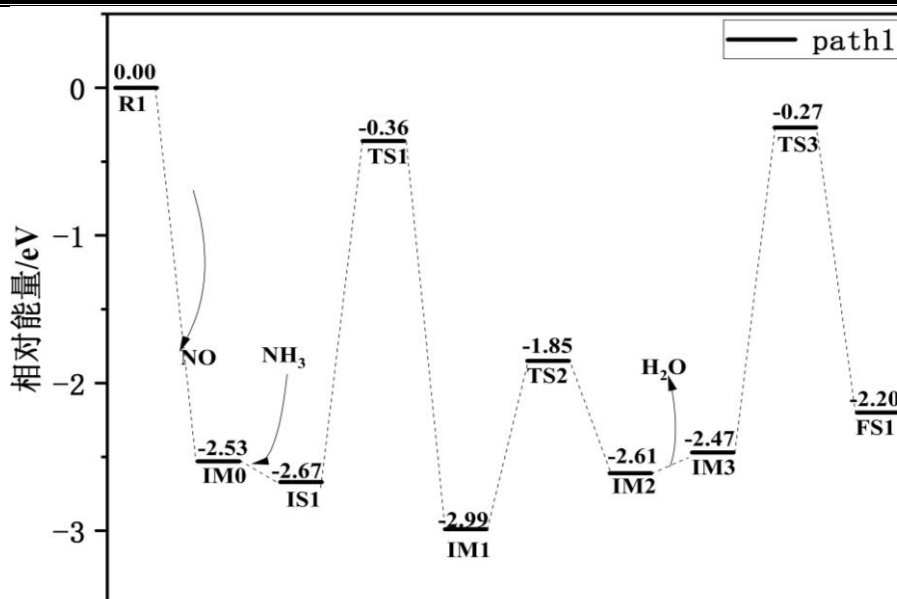
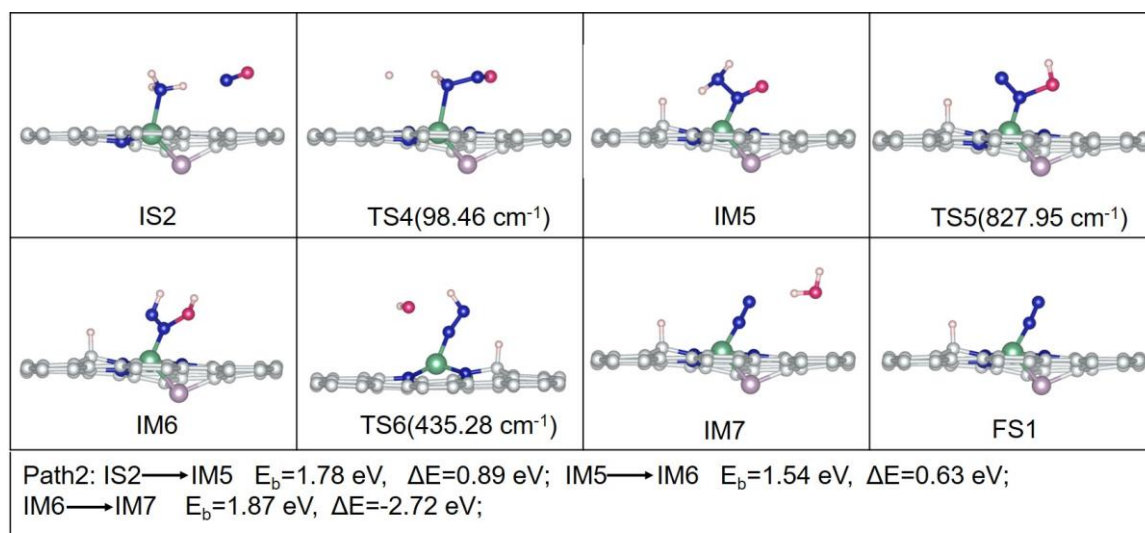


图 4-20 path1 的能量分布图

4.3.2 NH₃ 吸附的反应路径

NH₃ 的吸附根据气体不同的吸附顺序共分为三条路径进行分析。当 NH₃ 先吸附在基底上时，吸附后的结构可以与 NO、NO₂ 发生还原反应（path2、path4）或者直接进行脱氢反应（path3）。


 图 4-21 NH₃ 先吸附的反应路径图（path2）

第二条反应路径如图 4-21 所示，第一步是 NO 的还原，首先 NH₃ 分子在基底上稳定吸附，然后 NO 分子攻击吸附在基底上的 NH₃^{*} 分子，NH₃^{*} 分子分解为 NH₂^{*} 和一个游离态的 H 原子，此时 NO 中的 N 原子与吸附在基底上的 NH₂ 中的 N 原子结合，形成过渡态 TS4。同时生成的 H 原子通过迁移，会与基底上与配位原子相邻的 C 原子之间相互作用形成 C-H 键，然后通过形态转变，构成第一步反应的末

态 IM5。

第一步反应 $\text{NO} + \text{NH}_3^* + ^* \rightarrow \text{NH}_2\text{NO}^* + \text{H}^*$ 的反应能垒为 1.78 eV，同时吸收 0.89 eV 的热量。第二步反应生成 OH 键，从而生成新的中间体 (IM6)。其中吸附态 NH_2 中的 H 原子被吸附态的 O 原子抢夺的过程即第二步反应的过渡态 TS5，第二步是吸热反应，反应热为 0.63 eV，其反应能垒为 1.54 eV。

最后一步反应是 IM6 分解为 H_2O 和 N_2 的过程，IM6 作为第三步反应的初态首先 OH 脱除，然后夺取吸附在 N 原子上的 H 原子，形成游离态的 H_2O 分子和吸附态的 N_2 ，过渡态 TS6 即表示 OH 夺取 H 原子的过程，第三步反应的反应能垒为 1.87 eV，反应热为 -2.72 eV，然后游离态的 H_2O 分子脱除，形成最终态 FS1。

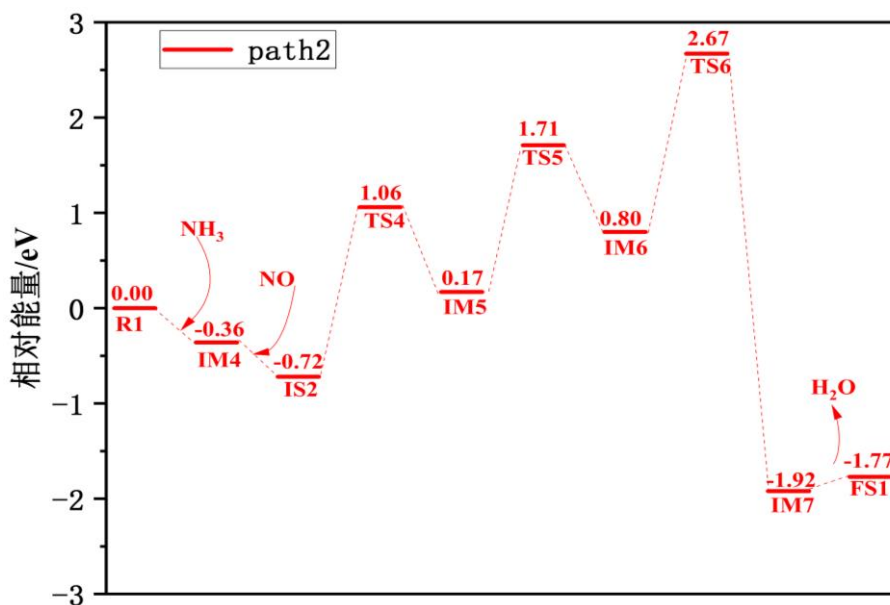


图 4-22 path2 的能量分布图

图 4-22 展示了 path2 不同阶段的能量变化，由于第三步反应的能垒最大，为 1.87 eV，因此可知 path2 的决速步是第三个反应步骤 (IM5→IM6)。

第三条反应路径如图 4-23 所示， NH_3 分子首先吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底上，构成第一步反应的初态 IS3，反应路径的第一步是 NH_3 的脱氢步骤，吸附在基底上的 NH_3^* 分子脱掉一个 H 原子，分解成 NH_2^* 和一个游离态的 H 原子，过渡态 TS7 则是表示这一过程。游离态的 H 原子迁移到基底上与配位元素相邻的 C 原子上，构成第一步反应的末态 IM8。第一步反应的反应能垒为 1.93 eV，反应热为 1.53 eV，表示吸收热量。

然后，第一步反应的末态 IM8 中吸附态的 NH_2 与 NO 分子自发反应生成 NH_2NO^* ，然后，第二步中的初态 IM9 中的 O 原子与吸附在 N 原子上的一个 H 原子相互作用形成 O-H 键，过渡态 TS8 表示的就是这一过程，生成的 OH 再抢夺剩下吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 H_2O 分子然后脱附掉，即 IM10，最后 H_2O 分子脱除形成最终构型 FS1。第二步的反应能垒为 1.73 eV，反应热为 -2.65 eV，释放

出的较大的反应热能够有效地促进后续 N_2 的脱附。

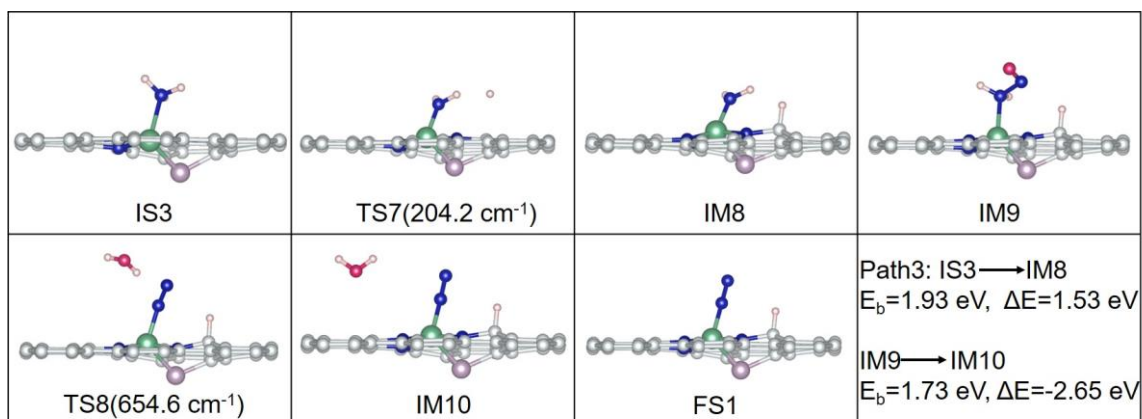


图 4-23 NH_3 先吸附的反应路径图 (path3)

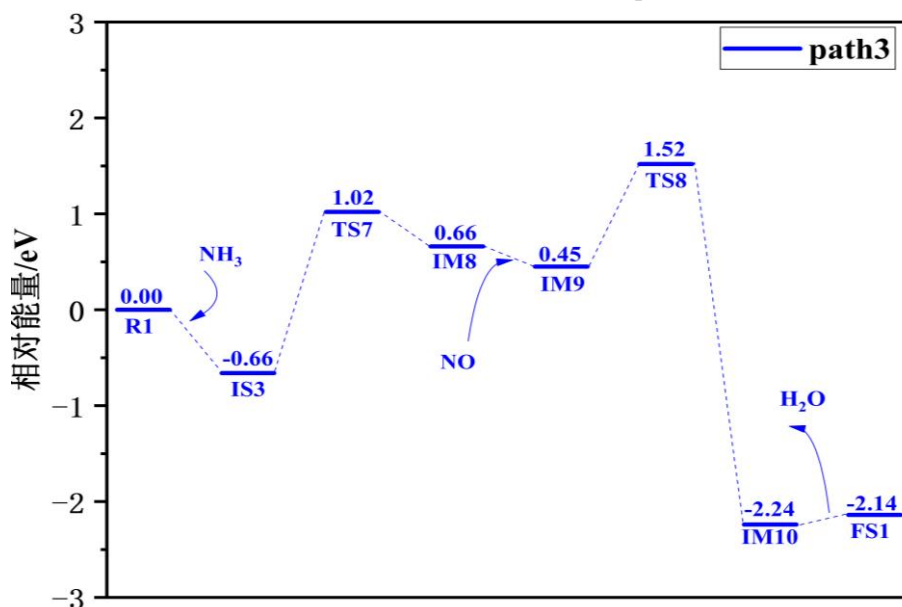


图 4-24 path3 的能量分布图

综上所述，由于第一步反应的反应能垒最高为 1.93 eV，所以第一个反应步骤 (IS3 $\rightarrow$ IM8) 是第三条反应路径的决速步，其不同阶段的能量变化如图 4-24 所示。

第四条反应路径的反应图如 4-25 所示，首先 NH_3 分子稳定吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底上，然后 NO_2 分子上的一个 O 原子夺取吸附在基底上的 NH_3 中的两个 H 原子形成 H_2O 分子，同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合，生成 NHNO^* ，第一步的反应能垒为 0.50 eV，同时需要吸收 2.23 eV 的热量。

第一步反应的末态 IM11 中的 H_2O 分子脱除后，形成 IM12 结构作为第二步反应的初态，首先，O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 O-H 键，这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成，形成的 OH 脱附后，形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 0.91 eV，反应热为 2.23 eV。本研究发现这一过程中有生成的 $\cdot\text{OH}$ ，所以 $\cdot\text{OH}$ 的吸附反应路径也要考虑，其具体路径后文中有所涉及。然后 IM13 构型脱

除 OH 后，形成 FS2。

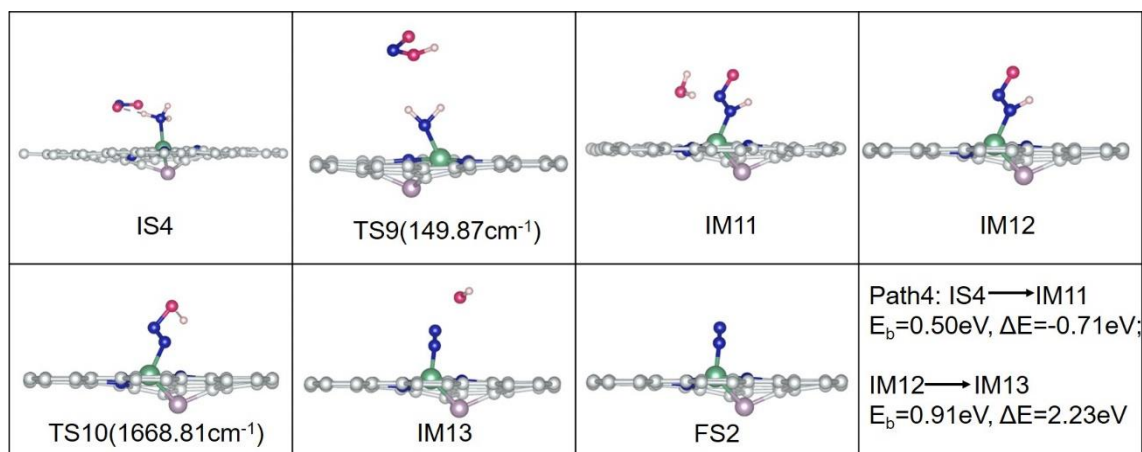


图 4-25 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path4)

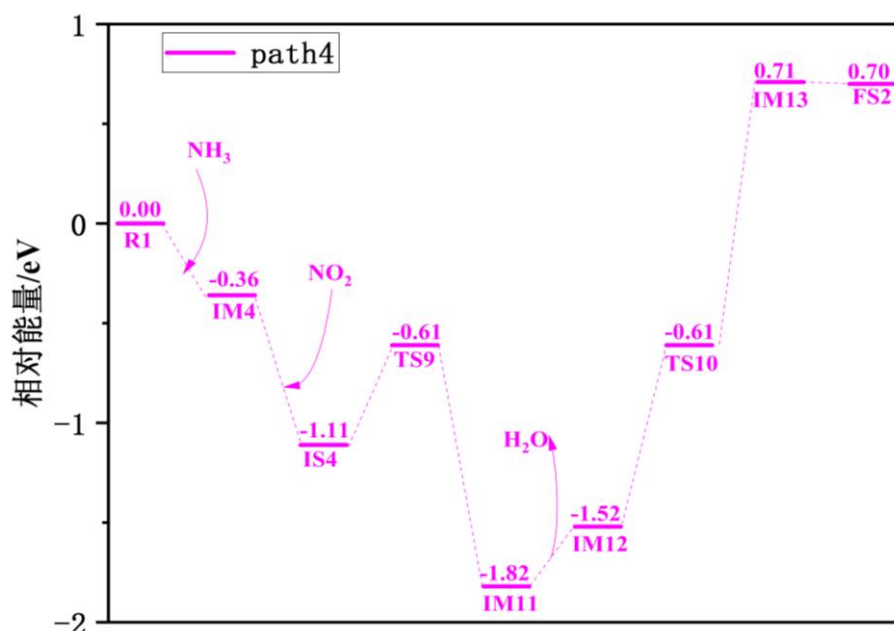


图 4-26 path4 的能量分布图

由图 4-25 可知，第二个反应步骤(IM12→IM13)是第四条反应路径的决速步，其决速步能垒为 0.91 eV。可以看出这一条反应路径的能垒远低于 NH₃ 吸附的路径 2 的 1.87 eV 以及路径 3 的 1.93 eV，因此这条路径很可能为整个反应体系的决速步，本文后续需对其进行进一步的研究。第四条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-26 所示。

4.3.3 NO₂ 吸附的反应路径

第五条反应路径如图 4-27 所示，首先是 NO₂ 分子的吸附，然后与 NH₃ 分子反应形成 H₂O 分子和吸附在基底上的 NHNO。但是反应具有较高的 3.13 eV 的反应能垒，并且会释放出 0.15 eV 的热量。

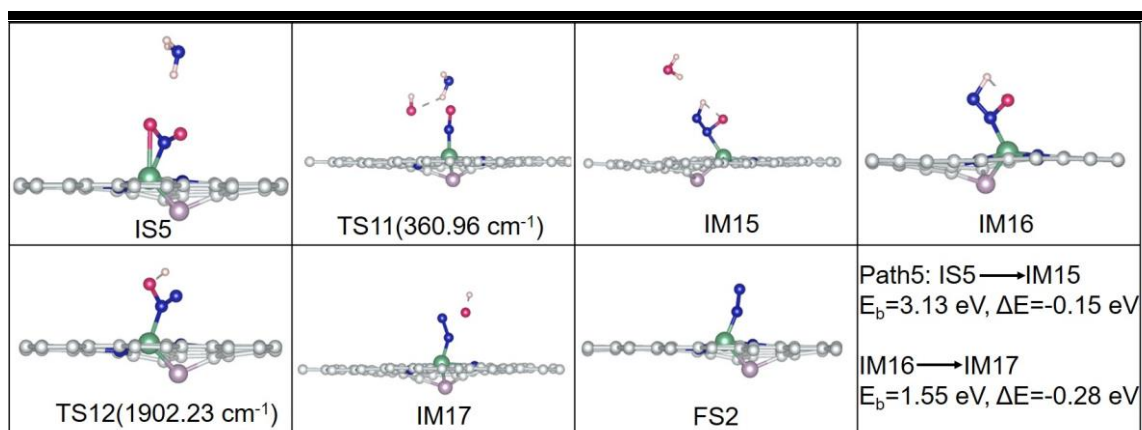
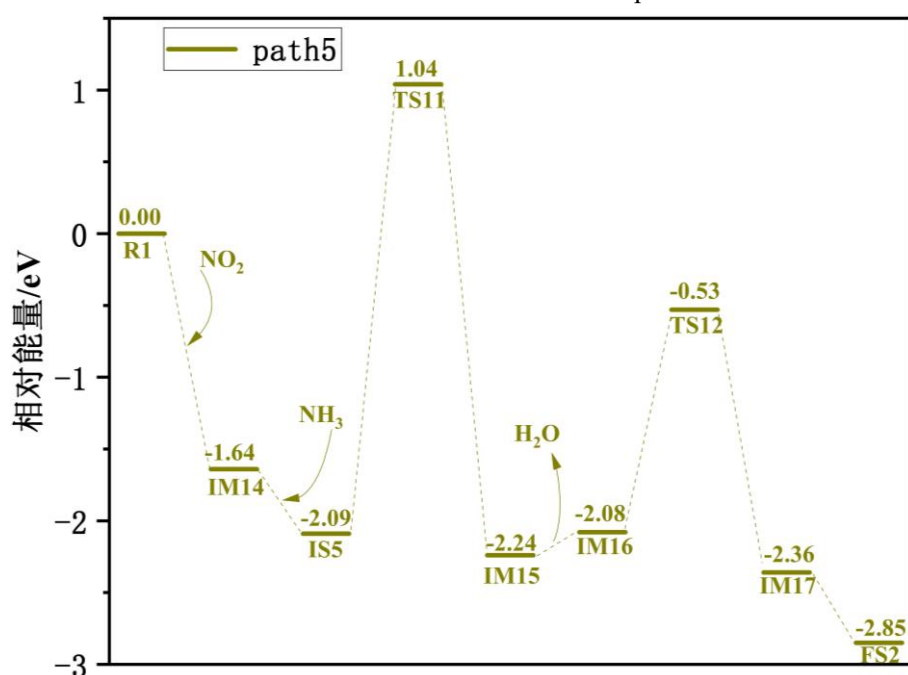

 图 4-27 NO₂ 先吸附的反应路径图 (path5)


图 4-28 path5 的能量分布图

第一步反应中生成的 IM15 构型中的 H₂O 分子脱除后形成 IM16, IM16 作为第二步反应的初态, O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子, 形成 O-H 键, 这一过程即表示过渡态 TS12 的形成, 形成的 OH 脱附后形成 IM17 构型, 最后 OH 脱除后生成 FS2 构型。第二步反应的反应能垒为 1.55 eV, 反应热为 -0.28 eV。

第五条反应路径的不同阶段的能量变化如图 4-28 所示, 综上所述可以看出第一步反应的反应能垒最高为 3.13 eV, 所以第一步反应是该路径的决速步。由于该路径反应能垒较高, 所以 path5 较难发生。

4.3.4 O₂ 吸附的反应路径

第六条反应路径如图 4-29 所示, 在 path6 中, 首先是 O₂ 分子的吸附, O₂ 分子侧向稳定地吸附在 Fe-N₃P 基底上, 然后气体分子 NO 攻击吸附在基底上的 O₂, 不

断剥离吸附在基底上的一个 O 原子，过渡态 TS13 表示的就是这一过程，然后生成游离态的 NO_2 分子和 O^* (IM19)，第一步反应的反应能垒极低为 0.04 eV，并反应热为 -0.66 eV，表明 NO 很容易被氧化成 NO_2 。

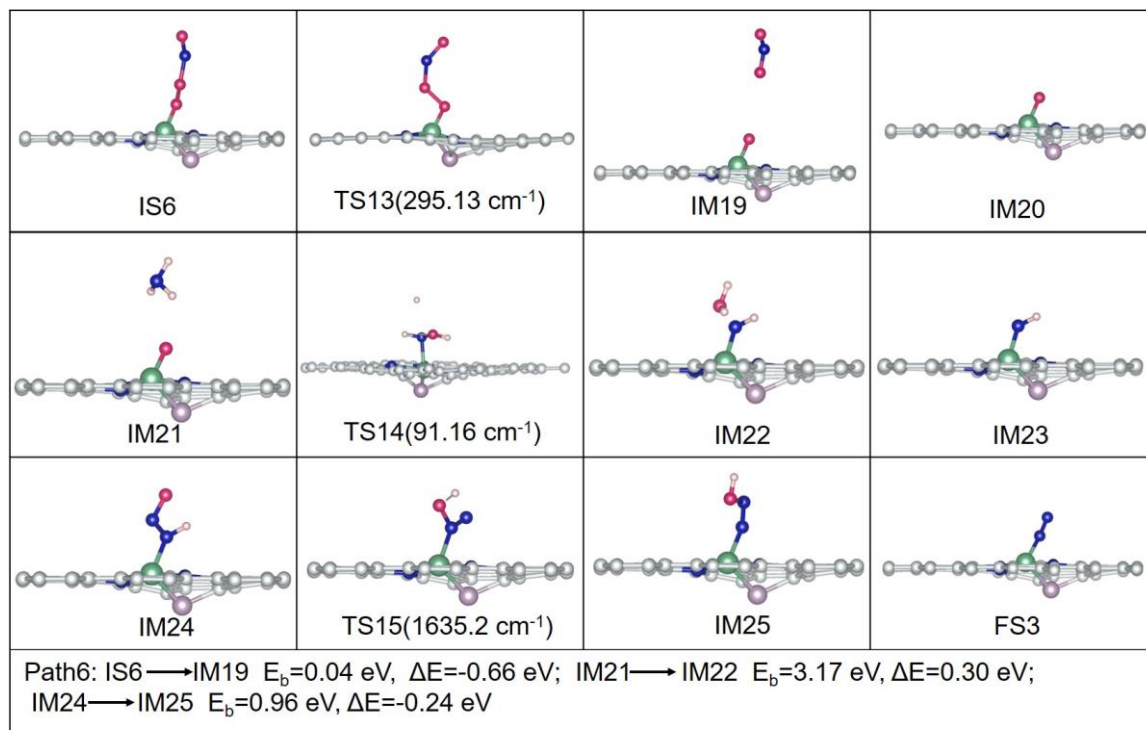


图 4-29 O_2 先吸附的反应路径图 (path6)

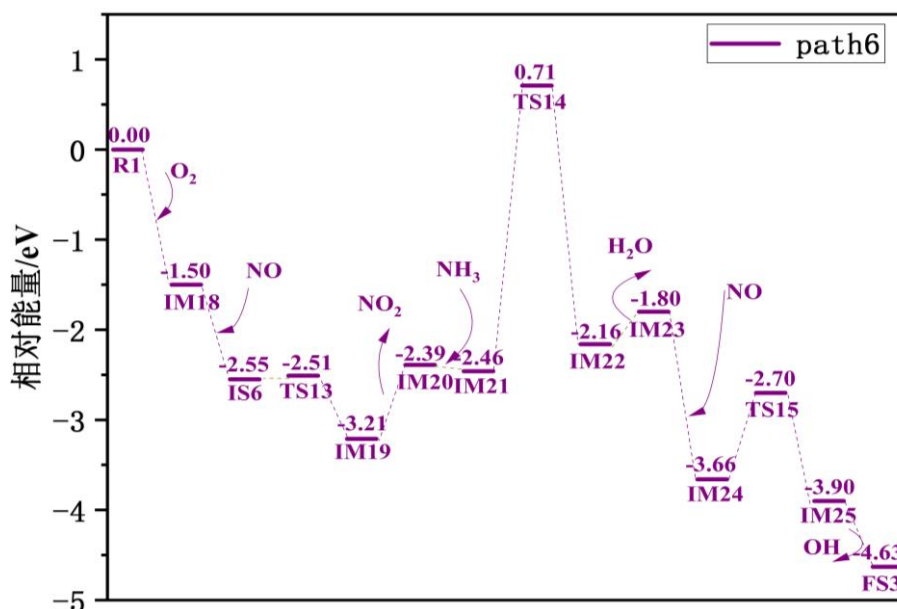


图 4-30 path6 的能量分布图

然后，IM19 脱除 NO_2 后生成 IM20 构型，继续与 NH_3 反应形成一个 H_2O 分子，剩下的 NH 吸附在基底上，形成 IM23 构型，反应的能垒为 3.17 eV，反应热为 -2.04 eV。由第二步中反应生成的 NH^* (IM23) 与 NO 分子自发反应生成 NHNO^*

(IM24)，IM24 作为第三步反应的初态，O 原子通过夺取吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 O-H 键，过渡态 TS15 表示的就是这一过程，然后脱附形成 IM25，最后游离态的 OH 脱除，形成最终态 FS3，这一过程的反应热为-0.24 eV，反应能垒为 0.96 eV。

图 4-30 表示的是 path6 不同阶段的能量变化，从上面的分析可以得到 path6 的第二步反应能垒最高为 3.17 eV，所以第二步反应是该路径的决速步，由于该路径反应能垒较高，所以 path6 较难发生。

4.3.5 ·OH 吸附的反应路径

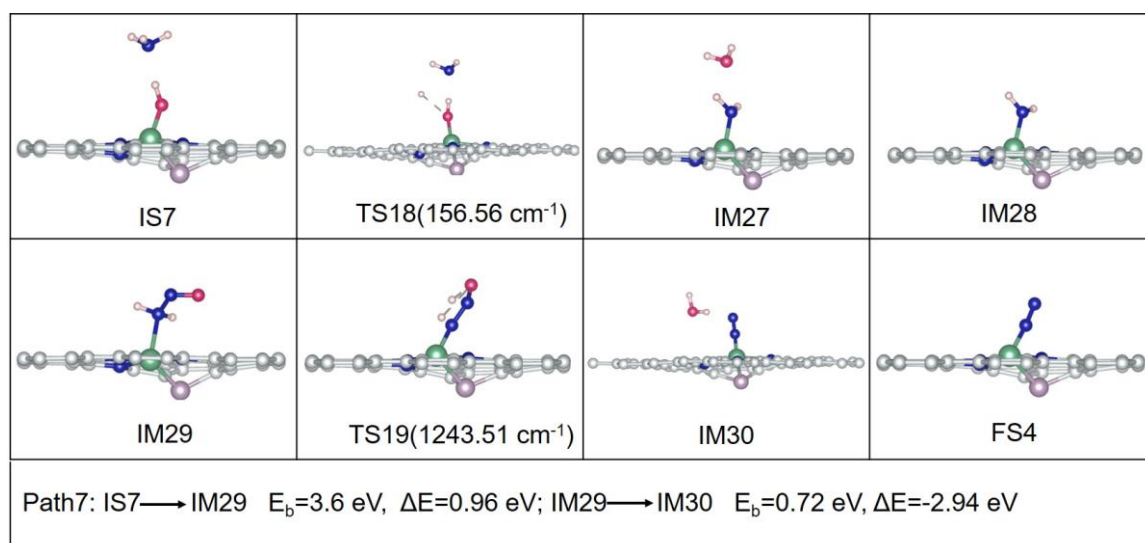


图 4-31 OH 先吸附的反应路径图 (path7)

第七条反应路径如图 4-31 所示，首先 OH 吸附在 Fe-N₃P 基底上，NH₃ 分子攻击吸附在基底上的 OH，IS7 作为第一步反应的初态，NH₃ 分子分解为 NH₂ 和 H 原子，过渡态 TS18 表示的就是这一过程，然后游离态的 H 原子与吸附在基底上的 OH 结合形成 H₂O 分子，同时生成的 NH₂ 吸附在基底上，形成末态 IM27。第一步反应的反应能垒为 3.60 eV，反应热为 0.96 eV。

第一步反应生成的 H₂O 分子脱附后形成 IM28，将其作为第二步反应的初态，然后形成 H₂O 分子。第二步反应的反应能垒为 0.72 eV，反应热为-2.94 eV。然后 H₂O 分子脱除，形成最终构型 FS4。

综合上述研究可知，第一个反应步骤(IS7→IM27)的反应能垒最高为 3.60 eV，所以该反应为第七条反应路径的决速步，由于该路径反应能垒较高，所以 path7 较难发生。第七条反应路径的能量分布图如图 4-32 所示。

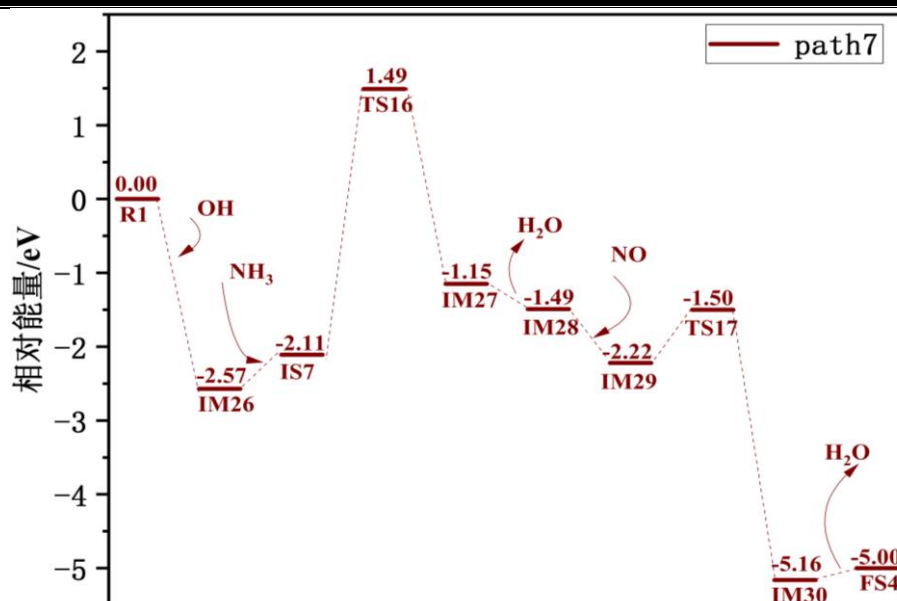


图 4-32 path7 的能量分布图

4.3.6 残留氢原子去除的反应路径

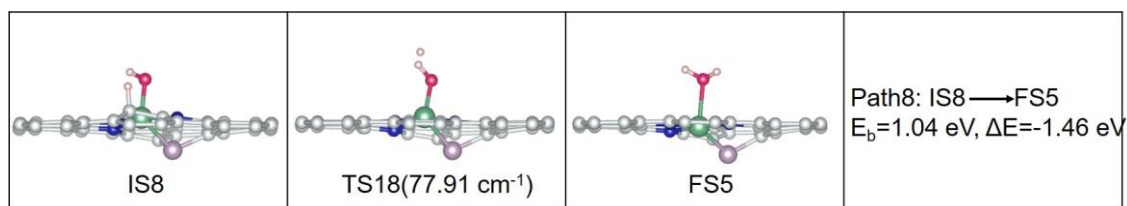


图 4-33 H 原子的反应路径图 (path8)

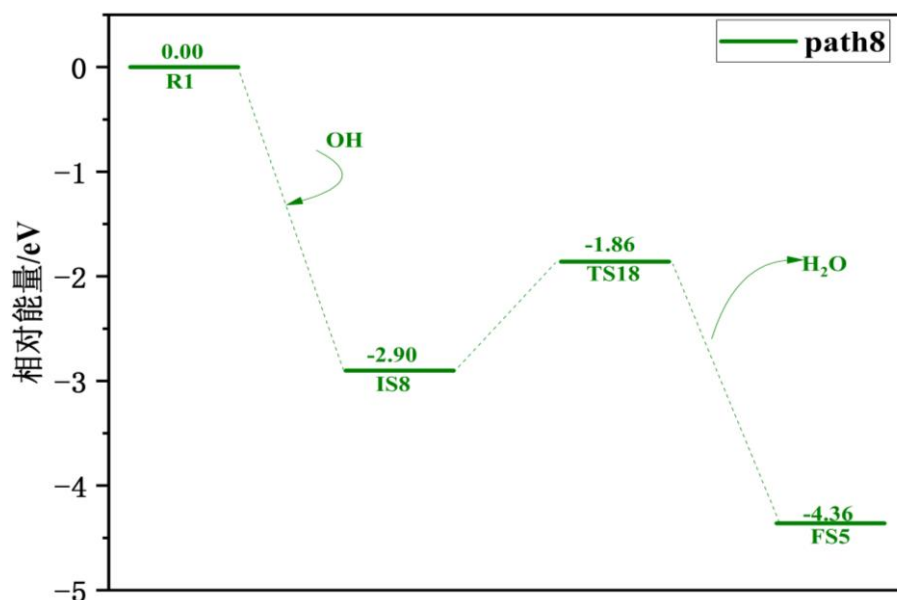


图 4-34 path8 的能量分布图

通过研究发现，第一条路径到第三条路径中产生的 H 原子可以与第四条路径到第六条路径中产生的 OH 相互作用生成 H₂O，进而形成闭环。所以第八条反应

路径如图 4-33 所示。首先 OH 吸附在 Fe-N₃P 催化剂上，此时在基底上吸附的 H 原子与 OH 相互吸引，过渡态表示的则是这一过程，然后形成末态 FS5，H₂O 分子的吸附能较小，所以容易脱附。第一步反应的反应能垒为 1.04 eV，反应热为-1.46 eV，图 4-34 表示的是第八条反应路径的能量变化。

4.3.7 Fe-N₃P 主要反应路径分析

综上所述, 本研究绘制了反应框架图, 如图 4-35 所示, NH_3 分子中的 N 原子图中用蓝色表示, NO 与 NO_2 中的 N 原子在图中用红色表示, 便于区分。在 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上可能发生的反应路径共有七条, 在七条反应路径中, 各反应路径的决速步在图中用红色标记, 显示的能垒数值即本路径的决速步能垒, 单位为 eV。

由图 4-35 可知, 第四条反应路径的决速步能垒为 0.91 eV, 远低于 path1 的 2.31 eV、path2 的 1.87 eV、path3 的 1.93 eV、path5 的 3.13 eV、path6 的 3.17 eV 和 path7 的 3.60 eV。从各路径的决速步能垒来看, 第四条反应路径是 Fe-N₃P 催化剂催化 NH₃-SCR 的主要反应路径, 有利于 N₂ 的生成。path5、path6、path7 三条路径的反应能垒同样较高, 说明这三条路径较难发生, 因此后续研究将重点研究第四条反应路径, path4 即 Fe-N₃P 基底催化 NH₃-SCR 反应的决速步。

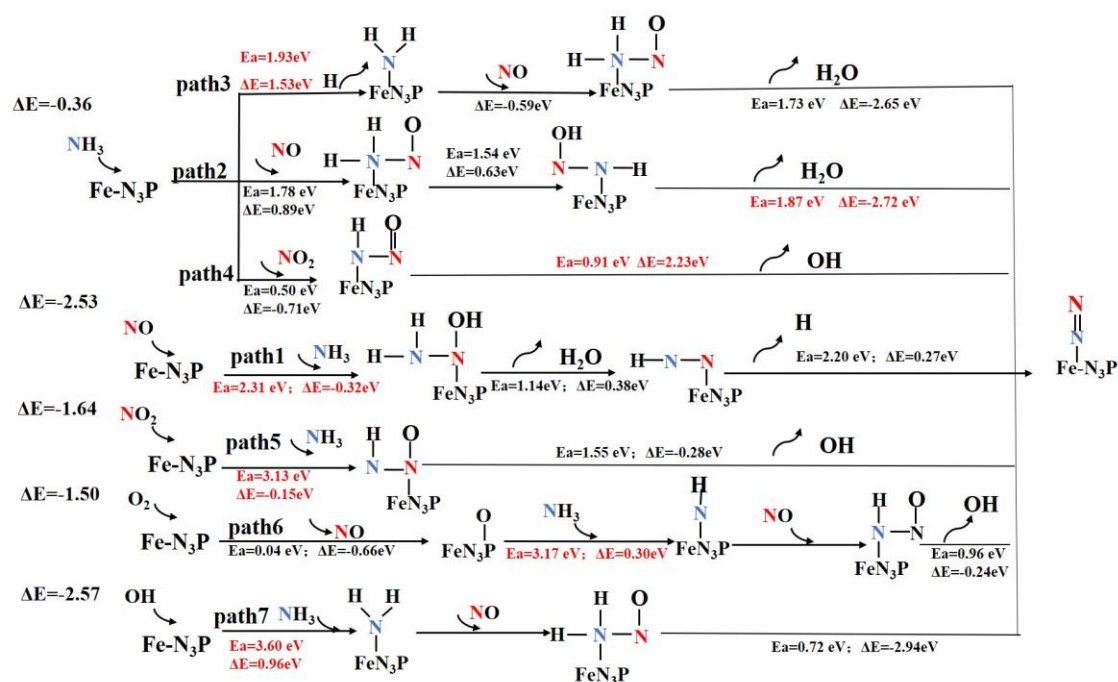


图 4-35 Fe-N₃P 催化剂表面上 NH₃-SCR 反应框架图

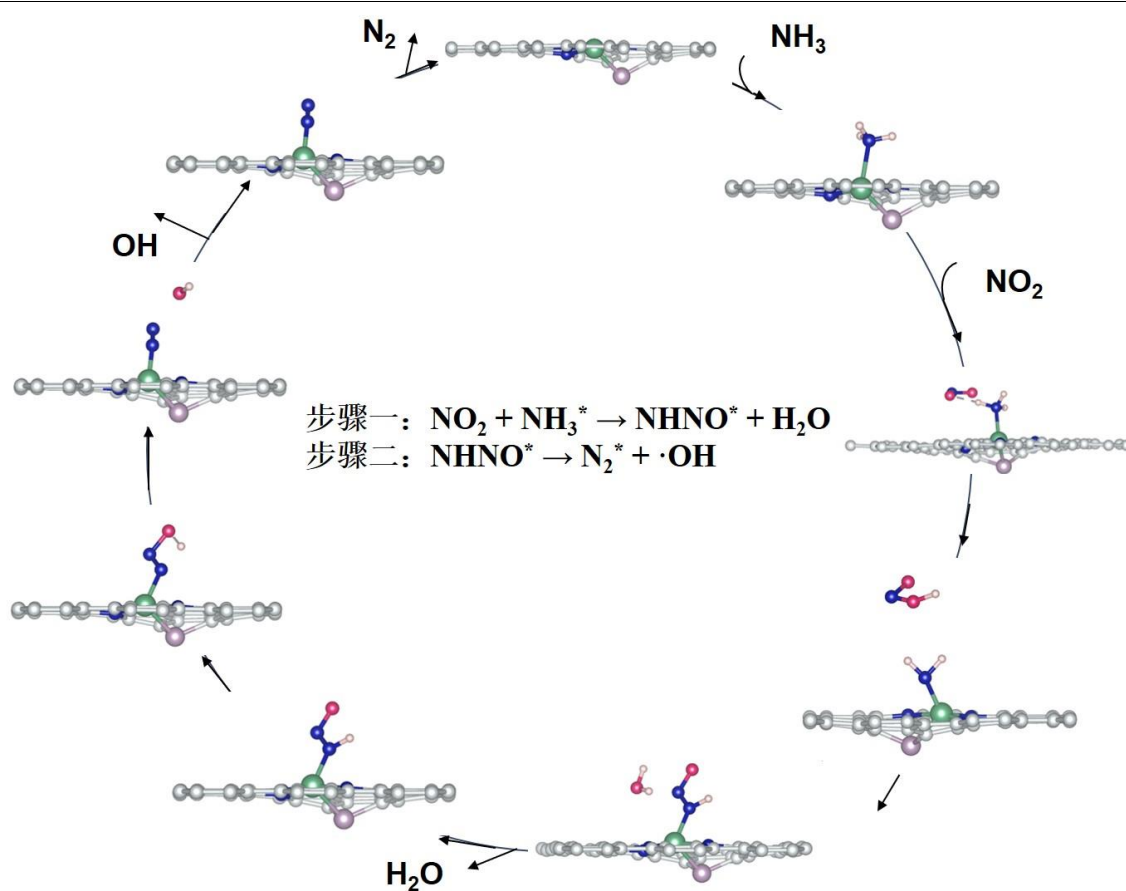


图 4-36 path4 的催化循环图

本研究绘制了第四条反应路径的催化循环图，如图 4-36 所示，第一步反应是吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底上的 NH_3 与 NO_2 分子反应，生成中间体 NHNO^* 与一个 H_2O 分子，第二步反应则是中间体 NHNO^* 的分解过程。

4.4 本章小结

本章对 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂基底上可能发生的反应路径进行了系统地研究，经过反应路径分析，得到以下结论：

(1) $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂表面上一共可能有七条反应路径。包括 NH_3 吸附、 NO 吸附、 NO_2 吸附和 O_2 吸附，由于反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 也可以作为活性自由基参与 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应，因此也考虑了 $\cdot\text{OH}$ 的吸附以及残留的 H 原子去除的反应路径，构成一个完整的闭环，构建了所有可能的反应路径，并且在反应路径中发现了特殊的中间体，如 N_2H 和 NHNO 。

(2) $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径是 path4，其决速步的反应能垒分别为 0.97 eV 与 0.91 eV， $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底催化剂 path4 的能垒远低于 path1 的 2.36 eV、path2 的 1.72 eV、path3 的 1.68 eV、path5 的 3.00 eV、path6 的 3.00 eV 和 path7 的 4.32 eV， $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂 path4 的反应能垒远低于 path1 的

2.31 eV、path2 的 1.87 eV、path3 的 1.93 eV、path5 的 3.13 eV、path6 的 3.17 eV 和 path7 的 3.60 eV，两个催化剂基底的第四条反应路径与其他路径相比，都有着更低的反应能垒。并且 NO 在 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 基底催化剂表面上的快速氧化有助于“快速 SCR”反应进行，显著加快了 Fe-N₃B 与 Fe-N₃P 基底催化剂催化 NH₃-SCR 的反应速率，使其具有成为新型 NH₃-SCR 催化剂的潜力。

第 5 章 配位环境调控碳基单原子催化剂的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 决速步反应路径研究

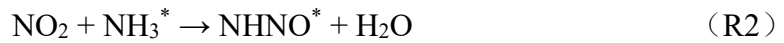
通过上一章中对 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底催化剂的综合反应路径分析可得, path4 的决速步能垒最低, 证明这一步反应路径最容易发生, 从各路径决速步的反应能垒来看, 第四条反应路径是 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径。

为了探索配位环境调控碳基单原子催化剂表面上的 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应机理, 我们通过调整反应基底的配位环境, 包括 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 、 Fe-N_4 、 $\text{Fe-N}_3\text{O}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{S}$ 、 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{Cl}$, 对其构建了相同的反应路径, 通过微动力学分析进一步研究其反应机制, 得到反应动力学和热力学之间的相关性, 并建立了火山型微观动力学模型, 来反映不同催化剂的催化活性。筛选出了具有较低决速步能垒的催化剂, 为催化还原氮氧化物提供了新思路。

5.1 机理分析

NO_2 来催化还原吸附在基底上的 NH_3 , 反应机理分为两个步骤, NH_3 分子率先吸附在催化剂的活性位点上, 一个 NO_2 分子与吸附在催化剂上 NH_3^* 分子发生反应, 生成一个 NHNO^* 和一个 H_2O 分子, H_2O 从基底上脱除。然后, 第一步生成的 NHNO^* 形成一个 OH 以及吸附态的 N_2 , OH 脱除后, 吸附在基底上的 N_2 脱附掉。所考虑的催化氧化 NO 的反应机理如下:

第四条反应路径的催化循环过程可以细分为以下四个基本反应:



其中*表示反应位点。

5.2 各基底催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 最易发生的反应路径

5.2.1 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应路径

第四条反应路径的反应图如 5-1 所示, 首先 NH_3 分子稳定吸附在 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 基底上, 气体分子 NO_2 攻击吸附在基底上的 NH_3^* , 形成 H_2O 分子, 同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合, 生成 NHNO^* , 第一步的反应能垒为

1.01 eV, 同时放出 0.83 eV 的热量。可以看出反应能垒较低, 证明该反应易发生。

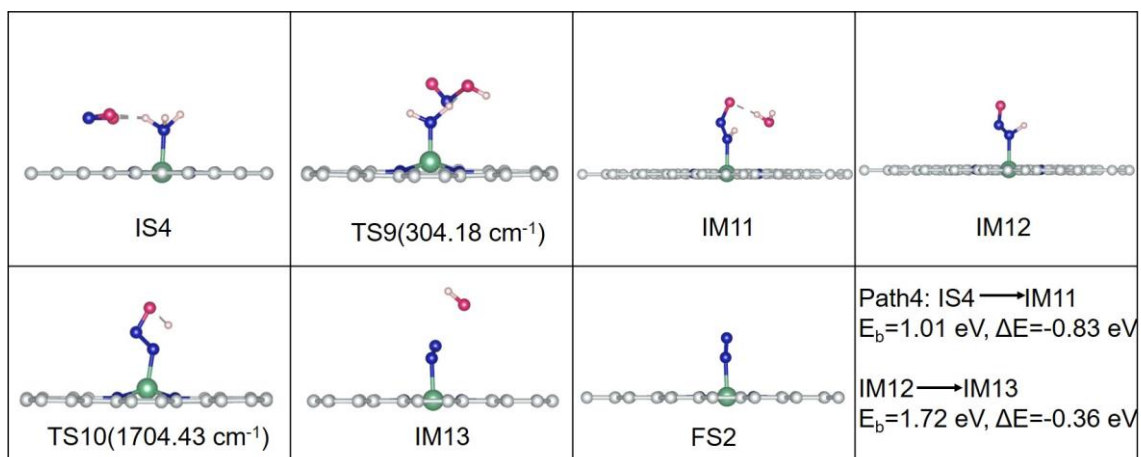


图 5-1 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path4)

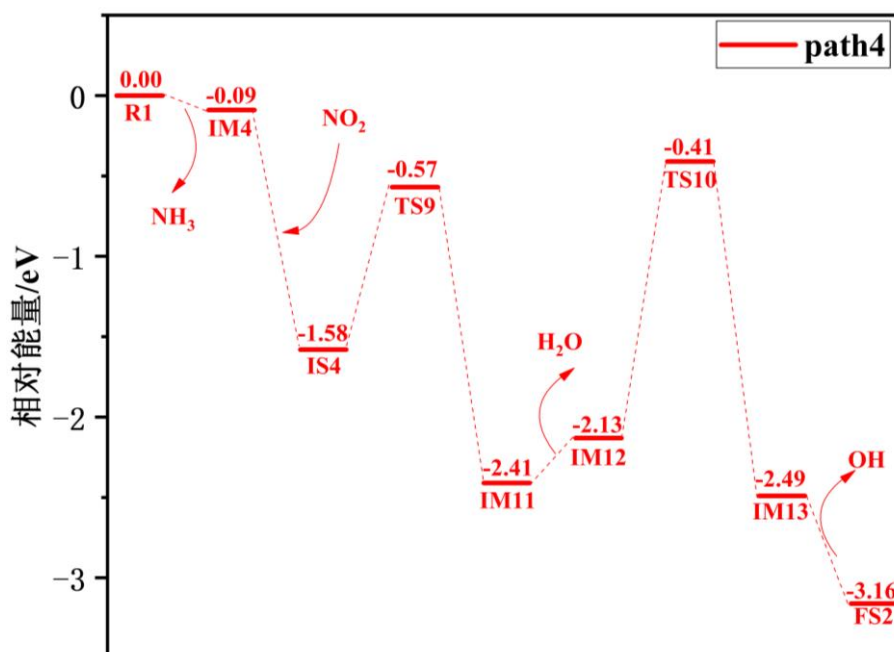


图 5-2 Fe-N₃C 的 path4 的能量分布图

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后, 形成 IM12 结构作为第二步反应的初态, 首先, O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子, 形成 O-H 键, 这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成, 形成的 OH 脱附后, 形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 1.72 eV, 反应热为 -0.36 eV, 然后 IM13 构型脱除 OH 后, 形成 FS2。

Fe-N₃C 基底上第四条反应路径不同阶段的能量变化如图 5-2 所示, 由于第二步的反应能垒最高, 所以第四条反应路径的决速步是第二个反应步骤 (IM12 → IM13), 其决速步能垒为 1.72 eV。可以看出这一条反应路径的能垒较低, 反应较容易发生。

5.2.2 Fe-N₄ 催化剂催化 NH₃-SCR 的反应路径

Fe-N₄ 催化剂基底的第四条反应路径的反应图如 5-3 所示, 首先 NH₃ 分子稳定吸附在 Fe-N₄ 基底上, 气体分子 NO₂ 攻击吸附在基底上的 NH₃^{*}, 形成 H₂O 分子, 同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合, 生成 NHNO^{*}, 第一步的反应能垒为 0.79 eV, 同时放出 0.34 eV 的热量。

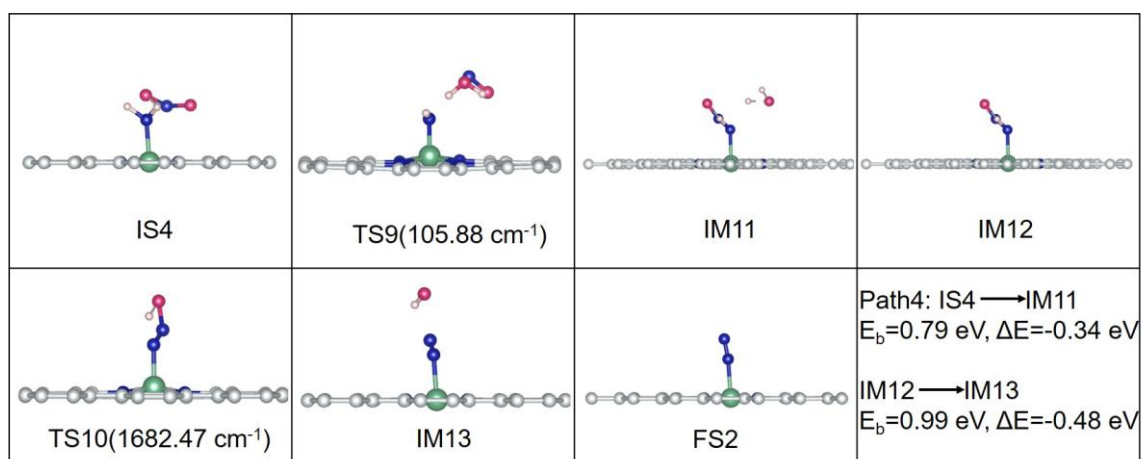


图 5-3 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path4)

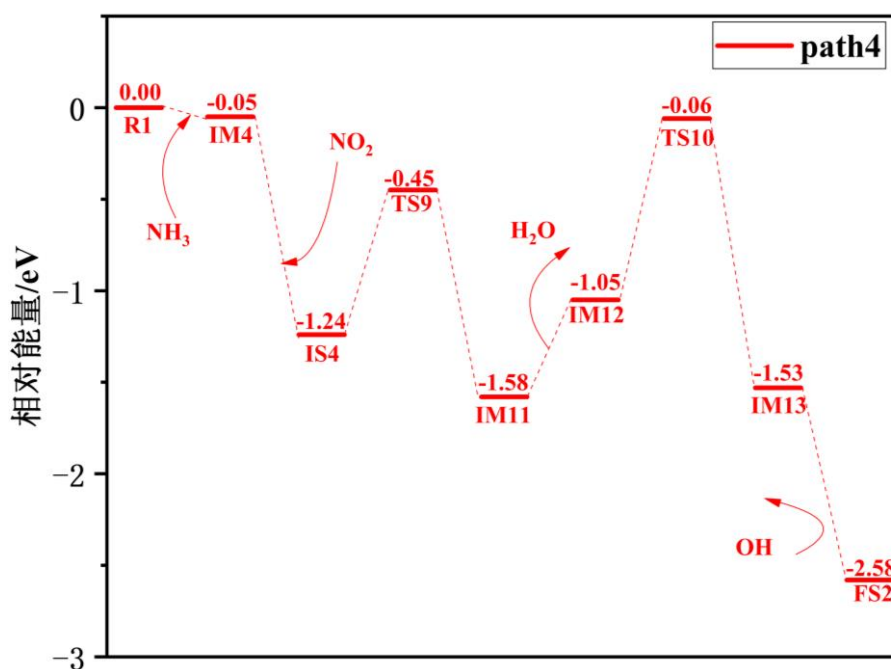


图 5-4 Fe-N₄ 的 path4 的能量分布图

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后, 形成 IM12 结构作为第二步反应的初态, 首先, O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子, 形成 O-H 键, 这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成, 形成的 OH 脱附后, 形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 0.99 eV, 反应热为-0.48 eV, 然后 IM13 构型脱除 OH 后, 形成 FS2。

Fe-N₄ 基底上第四条反应路径不同阶段的能量变化如图 5-4 所示, 第四条反应

路径是第二个反应步骤 (IM12→IM13)，其决速步能垒为 0.99 eV。可以看出这一条反应路径的能垒较低，反应较容易发生。

5.2.3 Fe-N₃O 催化剂催化 NH₃-SCR 的反应路径

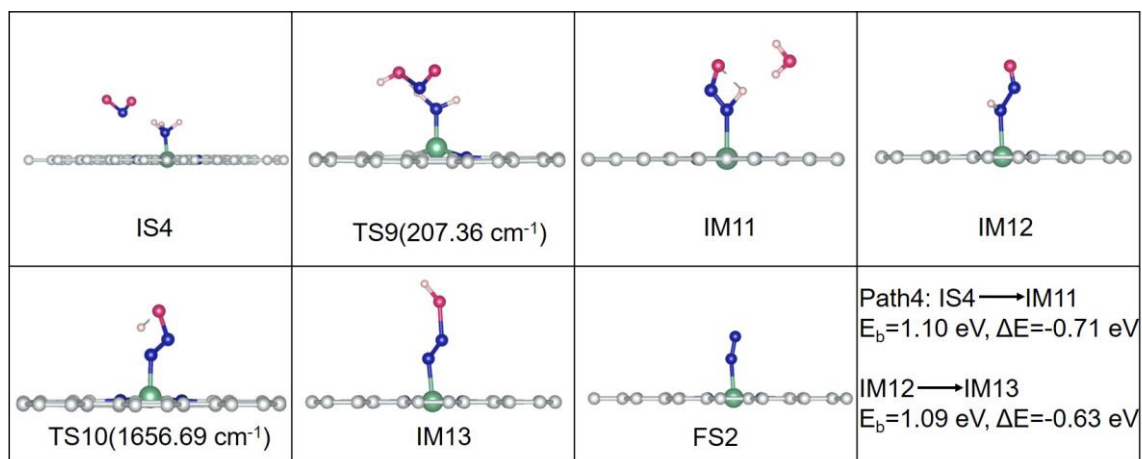


图 5-5 NH₃ 先吸附的反应路径图 (path4)

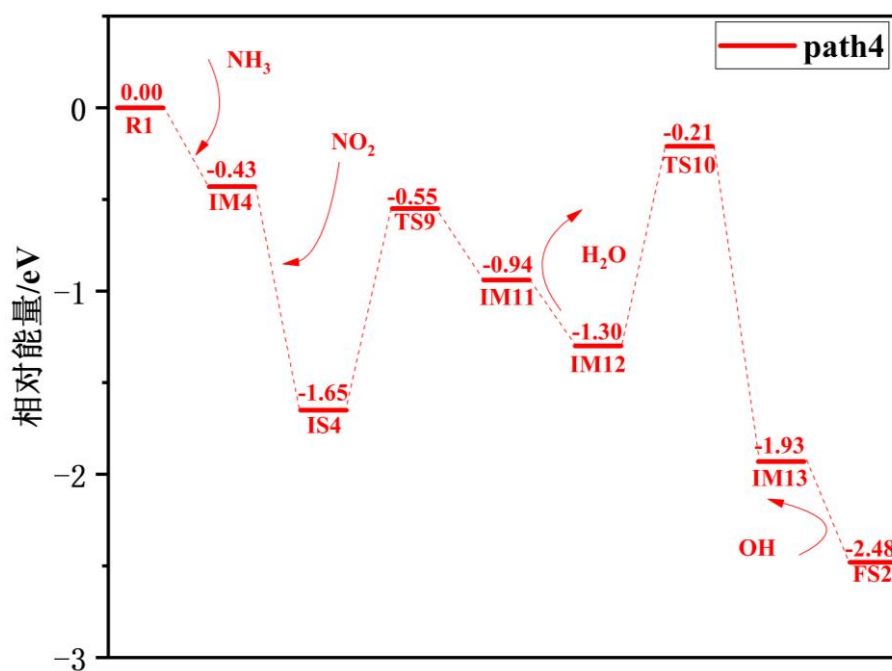


图 5-6 Fe-N₃O 的 path4 的能量分布图

Fe-N₃O 催化剂基底的第四条反应路径的反应图如 5-5 所示，首先 NH₃ 分子稳定吸附在 Fe-N₃O 基底上，然后 NO₂ 攻击吸附在基底上的 NH₃^{*}，形成 H₂O 分子，同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合，生成 NHNO^{*}，第一步的反应能垒为 1.10 eV，同时放出 0.71 eV 的热量。

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后，形成 IM12 结构作为第二步反应的初态，形成的 OH 脱附后，形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 1.09 eV，

反应热为-0.63 eV。

Fe-N₃O 基底上第四条反应路径不同阶段的能量变化如图 5-6 所示，第四条反应路径是第二个反应步骤（IM12→IM13），其决速步能垒为 1.10 eV。

5.2.4 Fe-N₃S 催化剂催化 NH₃-SCR 的反应路径

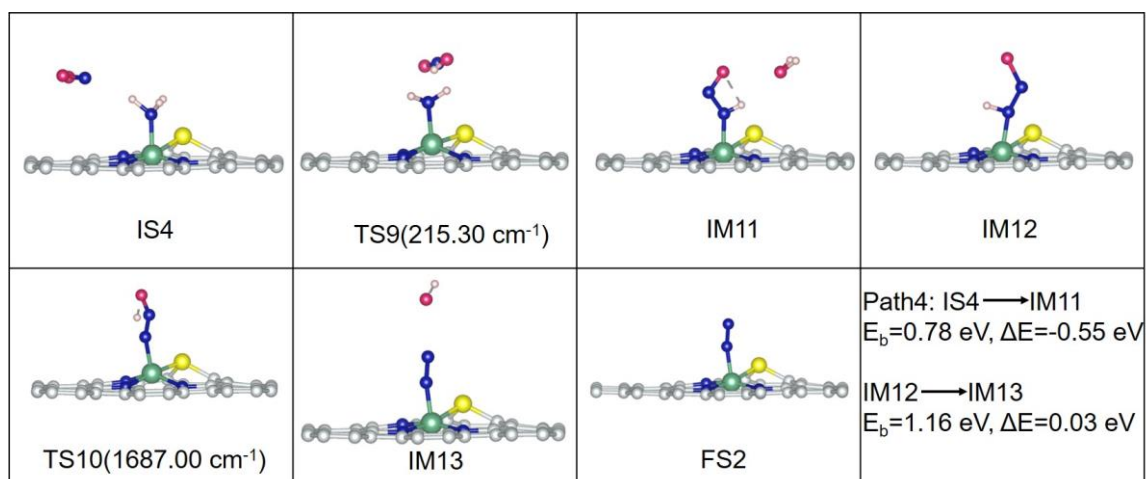


图 5-7 NH₃ 先吸附的反应路径图（path4）

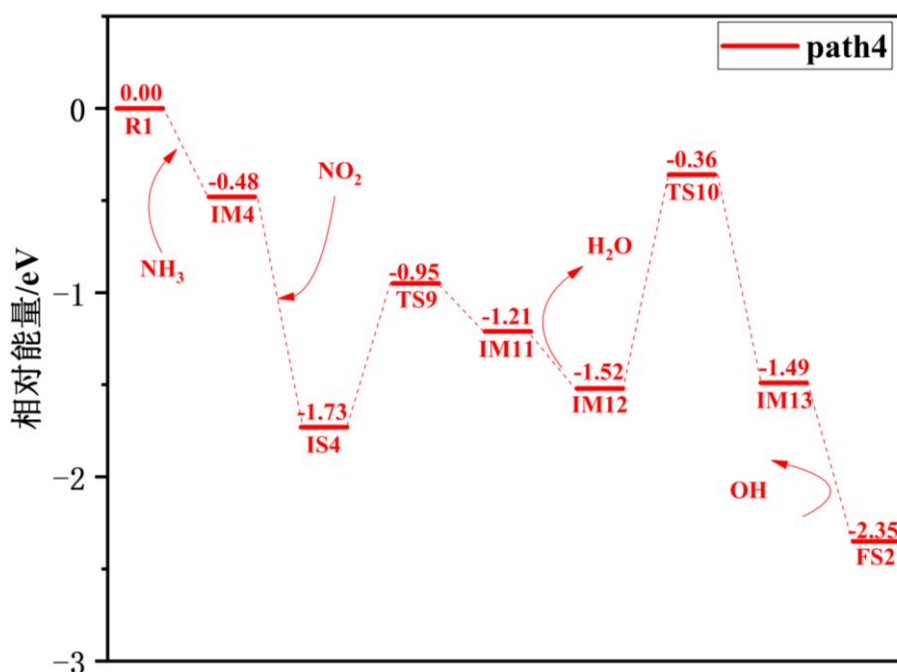


图 5-8 Fe-N₃S 的 path4 的能量分布图

Fe-N₃S 催化剂基底的第四条反应路径的反应图如 5-7 所示，首先 NH₃ 分子稳定吸附在 Fe-N₃S 基底上，NO₂ 攻击吸附在基底上的 NH₃^{*}，形成 H₂O 分子，同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合，生成 NHNO^{*}，第一步的反应能垒为 0.78 eV，同时放出 0.55 eV 的热量。

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后，形成 IM12 结构作为第二步反

应的初态，首先，O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 O-H 键，这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成，形成的 OH 脱附后，形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 1.16 eV，反应热为 0.03 eV，然后 IM13 构型脱除 OH 后，形成 FS2。

Fe-N₃S 基底上第四条反应路径不同阶段的能量变化如图 5-8 所示，第四条反应路径是第二个反应步骤（IM12→IM13），其决速步能垒为 1.16 eV。可以看出这一条反应路径的能垒较低，反应较容易发生。

5.2.5 Fe-N₃Cl 催化剂催化 NH₃-SCR 的反应路径

Fe-N₃Cl 催化剂基底的第四条反应路径的反应图如 5-9 所示，首先气体分子 NO₂ 攻击吸附在基底上的 NH₃^{*}，形成 H₂O 分子，同时游离态的 NO 与吸附在基底上的 NH 中的 N 原子相结合，生成 NHNO^{*}，第一步的反应能垒为 1.56 eV，同时需要吸收 2.31 eV 的热量。

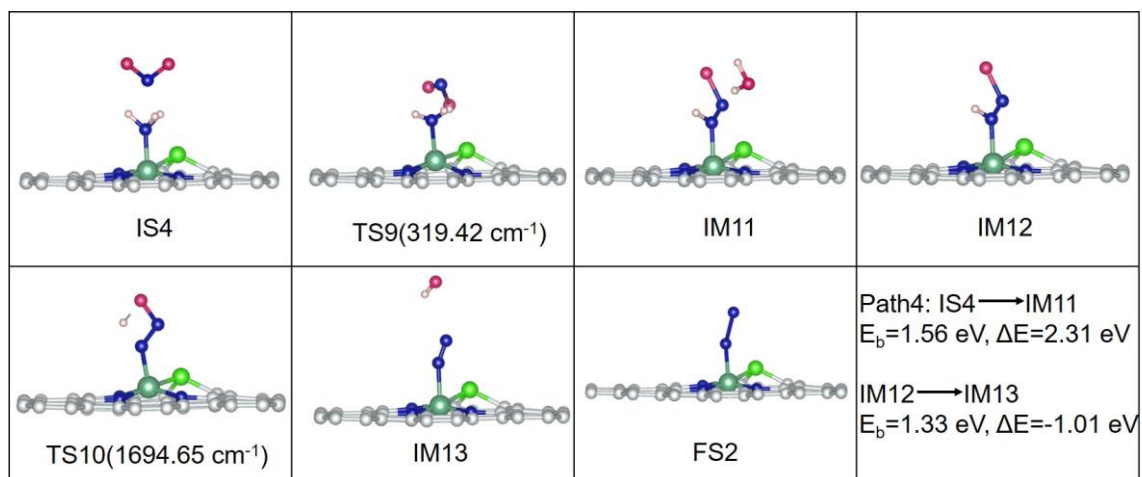


图 5-9 NH₃ 先吸附的反应路径图（path4）

第一步反应的末态 IM11 中的 H₂O 分子脱除后，形成 IM12 结构作为第二步反应的初态，首先，O 原子抢夺吸附在 N 原子上的 H 原子，形成 O-H 键，这一过程即表示反应过渡态 TS10 的生成，形成的 OH 脱附后，形成 IM13 构型。这一步的反应能垒为 1.33 eV，反应热为-1.01 eV，然后 IM13 构型脱除 OH 后，形成 FS2。

Fe-N₃Cl 基底上第四条反应路径不同阶段的能量变化如图 5-10 所示，由于第二步的反应能垒最高，所以第四条反应路径的决速步是第二个反应步骤（IM12→IM13），其决速步能垒为 1.56 eV。

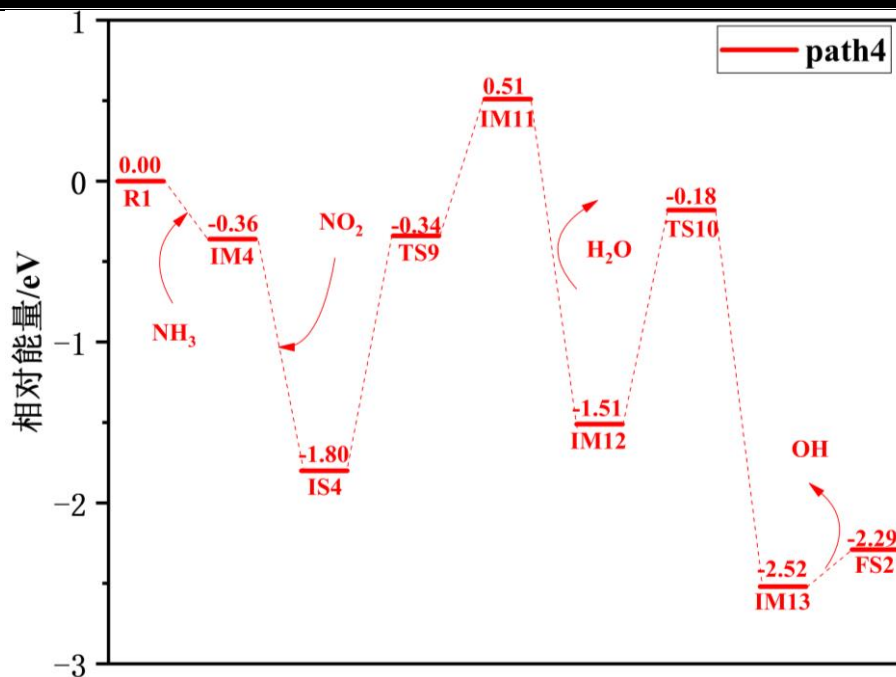


图 5-10 Fe-N₃Cl 的 path4 的能量分布图

5.2.6 配位环境调控催化 NH₃-SCR 最易发生的反应路径

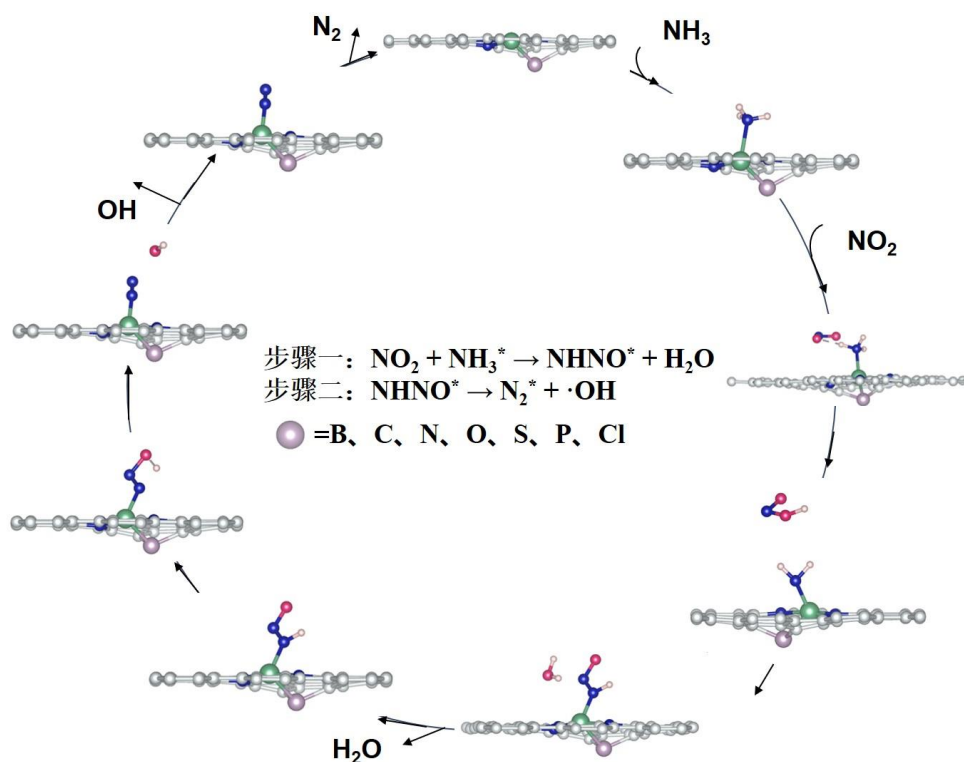


图 5-11 path4 的催化循环图

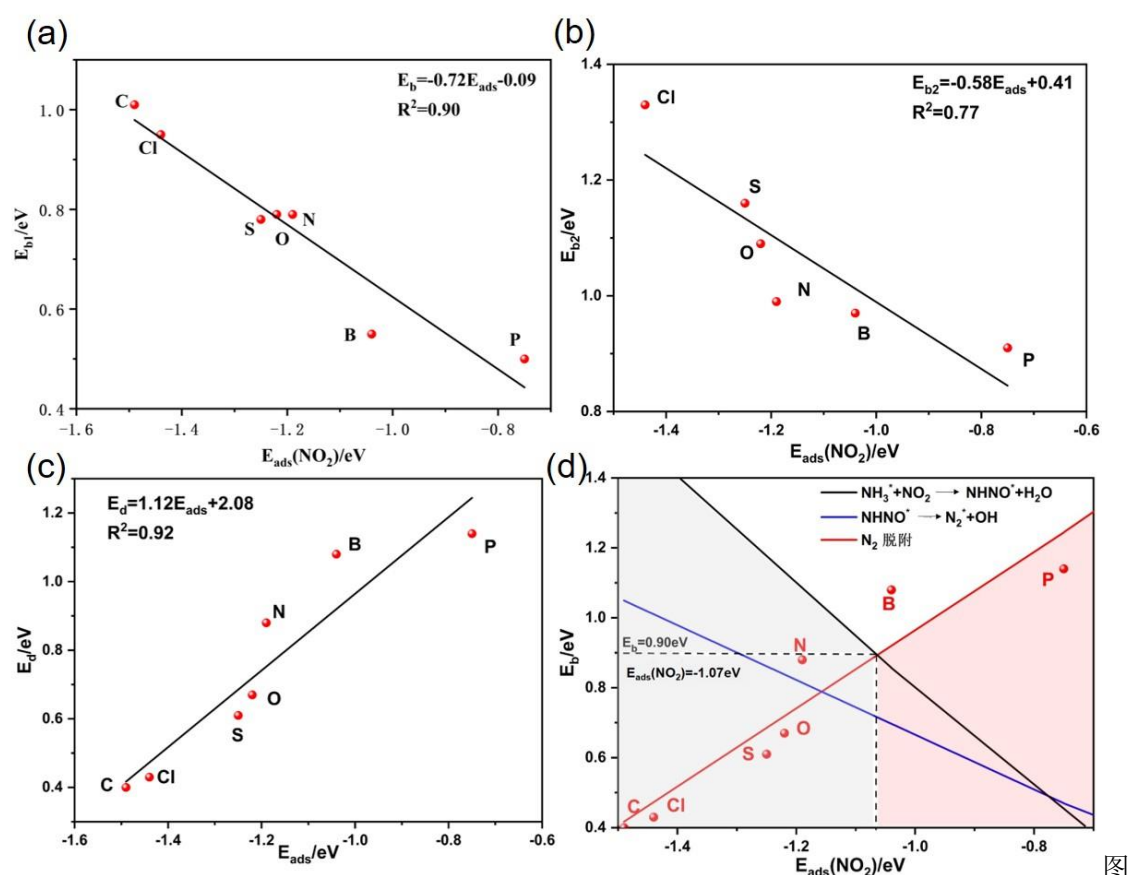
综合以上的研究可以发现 Fe-N₃P 的决速步能垒为 0.91 eV, Fe-N₃B 的决速步能垒为 0.97 eV 低于 Fe-N₄ 的 0.99 eV、Fe-N₃C 的 1.72 eV、Fe-N₃O 的 1.10 eV、Fe-

N_3S 的 1.16 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{Cl}$ 的 1.56 eV。从各基底的决速步能垒来看， $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径所需能垒最小。

本研究绘制了第四条反应路径的催化循环图，如图 5-11 所示，第一步反应是配位环境调控各基底上的 NH_3 与 NO_2 分子反应，生成中间体 NHNO^* 与一个 H_2O 分子，第二步反应则是中间体 NHNO^* 的分解过程。

5.3 BEP 比例关系

基于上述的机理研究和路径分析，本章进一步分析了反应动力学和热力学之间的相关性，并进行了简单的反应描述符的线性标度分析。根据 Brønsted Evans-Polanyi(BEP)规则^{错误!未找到引用源。}，反应动力学通常与非均相催化表面上的热力学相关，气体分子在催化剂表面的吸附强度将直接影响催化反应的催化活性和选择性^[92, 107-109]。本节讨论了 NO_2 的吸附能与 NH_3 还原反应中的能垒之间的相关性和 NO_2 的吸附能与 N_2 的脱附能垒之间的相关性（图 5-12）。



5-12 (a) E_{b1} 与 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 相关性分析；(b) E_{b2} 与 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 相关性分析；(c) E_d 与 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 相关性分析；(d) 各能垒与 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 的相关性分析。

分析发现 NO_2 的吸附能与本研究分析的所有反应动力学能垒之间存在明显的线性相关性如图 5-12 (a)、图 5-12 (b) 和图 5-12 (c)。 NH_3 还原的第一步反

应的能垒随着 NO_2 吸附能的增加而增大，第二步反应的能垒也随着 NO_2 吸附能的增大而增大。这表明在一定范围内，基底对 NO_2 分子的吸附能越大，会促进 NH_3 -SCR 反应。根据 Sabatier principle^[110]，催化剂表面同反应物之间的成键作用强度适中最佳。在图 5-12 中可以找到二氧化氮的吸附能和反应能垒和脱附能垒之间存在较高的线性相关性。所有的这些结果表明，一旦我们知道了 NO_2 信息，其他剩余的动力学和热力学信息都可以通过这些高 R^2 回归线直接预测。所以二氧化氮吸附能是反应能垒的一种简单有效的描述符。

图 5-12 (d) 比较了 NO_2 吸附能与单个反应能垒之间的关系。黑线、蓝线和红线分别表示 NH_3 还原的第一步反应能垒、第二步反应能垒和 N_2 分子的解吸能垒， NH_3 还原速率决定步骤 (RDS) 的能垒取决于三个反应阶段中的最大能垒。-1.07 eV 处的 NO_2 吸附能对应于 RDS 处的最低能垒。当 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 小于 -1.07 eV 时，RDS 表示的是 N_2 从催化剂表面的脱附过程，表明过弱的吸附导致了缓慢的产物脱附。当 $E_{\text{ads}}(\text{O}_2)$ 大于 -1.07 eV 时，RDS 表示的是第一步反应的进行，表明吸附能力太强导致反应物活化困难。在七种 SACs 中，Fe- N_3B 和 Fe- N_3P 在 NH_3 还原过程中具有较低的能垒。当 $E_{\text{ads}}(\text{NO}_2)$ 达到 -1.07 eV 时，SACs 的能垒达到最低，最佳能垒为 0.90 eV。所有这些相关分析表明，二氧化氮吸附能信息可以是一个高度精确的描述符，有助于预测 NH_3 还原的计算中其他复杂的动力学信息。

5.4 微动力学分析：火山图

图 5-12 中的相关性分析表明， NO_2 与 NH_3^* 在 SACs 上的反应也遵循经典的 Sabatier 原理，即理想的非均相催化剂不应与吸附质结合得太强或太弱。因此，为了预测碳基单原子催化剂上 NO_2 与 NH_3^* 反应的反应活性，以 NO_2 吸附能与反应能垒之间的高相关性为基础，建立了以 NO_2 吸附能为描述符的火山型微动力学模型。

由于碳基单原子催化剂上 NO_2 与 NH_3^* 反应的反应能垒与吸附能具有良好的线性关系 (图 5-13)，并且计算成本较低，因此在建立微观动力学模型时选择 NO_2 吸附能作为微动力学模型中的基本反应描述符。Sabatier 速率是假设每个基本反应为最佳时的反应速率，它可以很好地反映催化剂表面的催化反应能力。

假设 R1 处于平衡状态，其他步骤的正向速率常数的计算公式为：

$$k_i = v_i \exp\left[\frac{-\Delta G_{ai}}{kT}\right] = v_i \exp\left[\frac{-(E_{ai} - T\Delta S_{ai})}{kT}\right] \quad (5-5)$$

其中 v_i 是前因子， E_{ai} 是活化能，并且 ΔS_{ai} 是过渡态和初始态之间的熵差， k 是玻尔兹曼常数， T 是温度。 v_i 由 kT/h 估算，其中 h 是普朗克常数

假设 R1 处于平衡状态，则得出：

$$\theta_{NO_2} = \frac{1}{1 + K_1 p(NO_2)} \quad (5-6)$$

其中 K_i 是 R_i 的平衡常数, $p(NO_2)$ 是 NO_2 的分压。 K_i 的计算公式为:

$$K_i = \text{Exp}\left[\frac{-G_i}{kT}\right] \quad (5-7)$$

其中 G_i 是 R_i 的自由能。整个反应(r^S)的 Sabatier 速率($r_i^{Smax}=\theta_i k_i$)由 R_1 - R_4 之间的最小反应速率作为 NO_2 吸附能的函数来估计:

$$r_s = \text{Min}[r_1^{Smax}, r_2^{Smax}, r_3^{Smax}, r_4^{Smax}] \quad (5-8)$$

最后, SACs 催化还原 NH_3 的活性火山图绘制如下:

$$A = kTLn[r_s h / kT] \quad (5-9)$$

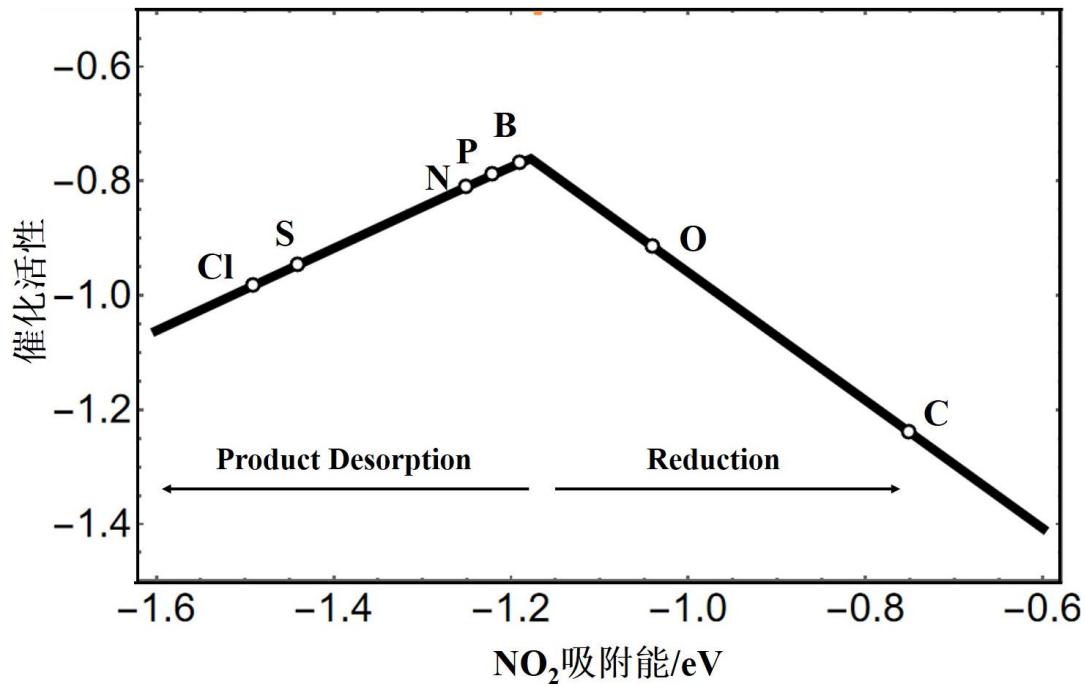


图 5-13 NH_3 在 SACs 上催化还原的 1D 反应活性火山图模型

性能优良的多相催化剂能够满足既不会与吸附质结合得太强,也不会与吸附质结合得太弱的性能要求。因此,本节进一步开发了作为吸附能函数的火山型微动力学模型,以预测 SACs 还原 NH_3 的反应活性,由于二氧化氮分子的吸附能与能垒具有良好的线性相关性,且计算成本较低,因此本节选择二氧化氮分子的吸附能作为微动力学建模中的基本反应描述符。

图 5-13 显示了作为二氧化氮分子吸附能函数的 1D 活性火山图模型。火山图的右侧和左侧分别由 NH_3 分子的还原步骤和 N_2 分子的脱附步骤决定。将 7 种 SACs

绘制到活性火山图模型上，可以看到 Fe-N₃B 最接近火山图的顶峰，这表明它在 7 种 SACs 中具有最高的理论活性。此外 Fe-N₃P 和 Fe-N₄ 两种催化剂对 NH₃ 还原也表现出较高的催化活性。对应于火山图峰值的二氧化氮吸附能为 -1.19 eV，即更接近 -1.19 eV 的二氧化氮分子吸附能对应于 NH₃ 还原中更高的理论催化活性。

5.5 本章小结

基于上一章对单原子催化剂上 NH₃-SCR 的反应路径探索，利用 NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原是一种效率高、成本较低的脱硝方法。本章构建了 7 种单原子催化剂作为研究对象，采用 NO₂ 分子作为氧化剂，研究了在 SACs 表面 NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原的反应过程。基于 DFT 计算，首先计算了 7 种 SACs 上 NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原的反应过程，采用 CI-NEB 和 IDM 相结合的方法研究了不同反应过程的过渡态分析、反应路径及能量变化。发现了 NO₂ 吸附能与反应能垒 E_b 和脱附能垒 E_d 之间的线性关系，构建了两者的 BEP 模型。这为后续构建 NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原的活性火山图提供了基础。Sabatier 速率为假设每个基本反应处于最佳状态时的速率，可以用于反应不同催化剂的反应能力。根据经典的 Sabatier 原理建立了 SACs 上 NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原反应的 1D 火山图模型，发现 Fe-N₃B 催化剂具有最高的反应活性。并寻找到了更为精确的描述符，为后续催化剂筛选和实验上制备提供了理论基础。本章的主要结论如下：

(1) path4 是最容易发生的路径，通过研究发现，Fe-N₃P 的决速步能垒最低为 0.91 eV，Fe-N₃B 的决速步能垒为 0.97 eV 低于 Fe-N₄ 的 0.99 eV 从这个角度来看，Fe-N₃P 催化剂催化 NH₃-SCR 的主要反应路径所需能垒最小，Fe-N₃B 与 Fe-N₄ 所需能垒也较小，有利于 N₂ 的生成。

(2) NO₂ 分子进行 NH₃ 的催化还原的反应能垒和脱附能垒与 NO₂ 的吸附能都存在线性关系，因此 NO₂ 的吸附能可作为一个有效的描述符预测催化剂的反应活性。

(3) Fe-N₃B 催化剂最接近于 1D 活性火山图的峰顶，具有最高的反应活性和最低的反应能垒，是一种性能非常优异的催化剂。此外 Fe-N₃P 和 Fe-N₄ 在催化还原 NH₃ 时也表现出较高的反应活性。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本研究通过配位环境调控碳基单原子催化剂, 全面分析了各基底的吸附特性和电子结构以及可能发生的全部反应路径, 计算了各反应气体在七种催化剂上的吸附能, 从吸附能和电子结构角度对吸附过程进行了分析。通过调整反应气体的吸附顺序, 详细地研究了两种催化剂表面上 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应路径以及七种催化剂表面上最易发生的反应路径, 运用反应路径分析、微观动力学模拟等方法研究了七种催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的可行性。得到以下结论:

(1) 研究发现各催化剂均有较好的热稳定性和结构稳定性; 气体在不同催化剂表面的吸附构型和吸附能差异显著, 说明可通过改变碳基载体实现对催化剂性能的调控; B、P 掺杂的基底对 NO_2 、 NO 与 NH_3 的吸附较强; 电子结构是微环境调控与吸附特性之间的桥梁, 一方面, 所提出的系统电负性描述符由微环境原子本身的系统电负性组成, 另一方面, 本研究建立了系统电负性和吸附能之间的关系。

(2) $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂基底的第四条反应路径的决速步能垒最低为 0.97 eV, 远低于 path1 的 2.36 eV、path2 的 1.72 eV、path3 的 1.68 eV、path5 的 3.00 eV、path6 的 3.00 eV 和 path7 的 4.32 eV。从各路径的决速步能垒来看, 第四条反应路径是 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径。同时由于 path5、path6、path7 三条路径的反应能垒较高, 说明这三条路径较难发生, 由此可得 path4 即 $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的决速步。

(3) $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂基底第四条反应路径的决速步能垒最低为 0.91 eV, 远低于 path1 的 2.31 eV、path2 的 1.87 eV、path3 的 1.93 eV、path5 的 3.13 eV、path6 的 3.17 eV 和 path7 的 3.60 eV。从各路径的决速步能垒来看, 第四条反应路径是 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径, 有利于 N_2 的生成, 由此可得 path4 即 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 反应的决速步。

(4) 通过配位环境调控来研究各催化剂最易发生的反应路径, 有反应能垒可得, $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 基底的反应能垒最低为 0.91 eV, $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 基底的反应能垒为 0.97 eV 略低于 Fe-N_4 的 0.99 eV, 远低于 $\text{Fe-N}_3\text{C}$ 的 1.72 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{O}$ 的 1.10 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{S}$ 的 1.16 eV、 $\text{Fe-N}_3\text{Cl}$ 的 1.56 eV。从各基底的决速步能垒来看, $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的主要反应路径所需能垒最小, $\text{Fe-N}_3\text{B}$ 与 Fe-N_4 所需能垒也较小, 具有较高的反应活性。

(5) NO_2 分子进行 NH_3 的催化还原的反应能垒和脱附能垒与 NO_2 的吸附能都存在线性关系, NO_2 的吸附能可作为一个有效的描述符预测催化剂的反应活性;

$\text{Fe-N}_3\text{B}$ 催化剂最接近于 1D 活性火山图的峰顶，具有最高的反应活性和最低的反应能垒，是一种性能非常优异的催化剂。此外 $\text{Fe-N}_3\text{P}$ 和 Fe-N_4 在催化还原 NH_3 时也表现出较高的反应活性。

6.2 展望

本文通过配位环境调控系统地研究了七种催化剂催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应，研究了各基底的吸附特性、电子结构以及反应路径并通过 NO_2 的吸附能和各决速步的反应能垒绘制了火山图，对配位环境调控碳基单原子催化 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 的反应机理进行了深入的研究，但是本研究仍存在一些值得解决的问题：

(1) 本文详细分析了七种 $\text{Fe-N}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{B}$ 、 C 、 N 、 O 、 S 、 P 和 Cl) 催化剂上的反应机理，后续将增加催化剂构型的种类和活性中心原子的类别，增加研究对象的数量，形成庞大的体系库。

(2) 本文研究了烟气中的 NH_3 、 NO_2 、 SO_2 、 H_2O 、 NO 、 O_2 的吸附特性和反应机理，下一步将扩大研究范围，研究烟气中的其他污染性气体 (CO 、 HCl 、 CO_2 、 H_2S 、 N_2O 、 SO_3 等) 的脱除机理。

(3) 本文可以考虑通过实验制备出所筛选出的催化剂，并且进行反应路径模拟，进一步研究这几种催化剂的脱硝活性。

参考文献

- [1] 霍超, 刘天绩, 樊斌, et al. 双碳背景下我国煤炭资源勘查开发布局研究 [J]. 地质论评, 2022, 68(3): 7.
- [2] 王军霞, 李曼, 敬红, et al. 我国氮氧化物排放治理状况分析及建议 [J]. 环境保护, 2020, 48(18): 4.
- [3] 钟秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例(第 2 版) [M]. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例(第 2 版), 2007.
- [4] Li G, Zhang D, Yu J-C, et al. An efficient bismuth tungstate visible-light-driven photocatalyst for breaking down nitric oxide [J]. Environmental science & technology, 2010, 44(11): 4276-81.
- [5] Shi Y-J, Shu H, Zhang Y-H, et al. Formation and decomposition of NH_4HSO_4 during selective catalytic reduction of NO with NH_3 over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 150: 141-7.
- [6] 邢军, 马骏. 火电厂烟气脱硝技术现状与发展趋势; proceedings of the 中国环境科学学会学术年会, F, 2010 [C].
- [7] Feng, Zhang H-Z, Cheng C, Wu X-G, Hu X-M, Huang H-L, Han J-B, Zou B-S, Dong Y-P. Brightly Luminescent and ColorTunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology [J]. 2023.
- [8] Chen W, Ma Y, Yan N, et al. The co-benefit of elemental mercury oxidation and slip ammonia abatement with SCR-Plus catalysts [J]. Fuel, 2014, 133: 263-9.
- [9] Maqbool M S, Pullur A K, Ha H P. Novel sulfation effect on low-temperature activity enhancement of CeO_2 -added $\text{Sb-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152-153: 28-37.
- [10] Liu X, Yang Q. Research on the deactivation mechanism of a denitration catalyst $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ at a coal-fired power plant [J]. RSC Adv, 2020, 10(72): 44025-33.
- [11] I. Novaal L, L. Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 De- NO_x SCR catalysts [J]. 1998: 245±58.
- [12] Gabriele Centi, S P. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides [J]. 1995, (0926-860X(95)): 00154-9.
- [13] Dzwigaj S, Janas J, Gurgul J, et al. Do Cu(II) ions need Al atoms in their

- environment to make CuSiBEA active in the SCR of NO by ethanol or propane? A spectroscopy and catalysis study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3-4): 131-8.
- [14] Moretti G, Ferrares G, Fierro G, et al. Dimeric Cu(I) species in Cu-ZSM-5 catalysts: the active sites for the NO decomposition [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 232(2): 476-87.
- [15] Xing M, Sun Q, Zeng C, et al. Modulating Cu⁺ distribution on the surface of Ce-doped CuO composite oxides for SO₂-resistant NH₃-selective catalytic reduction of NO [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(31): 18830-7.
- [16] Yan Q, Chen S, Zhang C, et al. Synthesis of Cu(0.5)Mg(1.5)Mn(0.5)Al(0.5)O_x mixed oxide from layered double hydroxide precursor as highly efficient catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 526: 63-74.
- [17] Qinghua Yan, Y N, Ruoyan Yang, Yuhua Cui, Qiang Wang. Highly dispersed CuAlO_x mixed oxides as superior low-temperature alkali metal and SO₂ resistant NH₃-SCR catalysts [J].
- [18] Xu M, Wang J, Yu T, et al. New insight into Cu/SAPO-34 preparation procedure: Impact of NH₄-SAPO-34 on the structure and Cu distribution in Cu-SAPO-34 NH₃-SCR catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 161-70.
- [19] Wilken N, Wijayanti K, Kamasamvdrum K, et al. Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011.
- [20] Kwak J H, Szanyi J, Peden C H F. Nonthermal plasma-assisted catalytic NO_x reduction over Ba-Y,FAU: the effect of catalyst preparation [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 220(2): 291-8.
- [21] Xinyan Zhang, Q S, Chi He, Chunyan Ma, Jie Cheng, Landong Li, Zhengping Hao. Investigation of selective catalytic reduction of N₂O by NH₃ over an Fe-MOR catalyst: reaction mechanism and O₂ effect [J].
- [22] Yang L, Wang C, Dai W, et al. Progressive steps and catalytic cycles in methanol-to-hydrocarbons reaction over acidic zeolites [J]. *Fundamental Research*, 2022, 2(2): 184-92.
- [23] Zhu N, Zhang D, Wang W, et al. A Novel Coronavirus from Patients with Pneumonia in China, 2019 [J]. *N Engl J Med*, 2020, 382(8): 727-33.

-
- [24] Parnian Peyrovi, S G, Jean-Philippe Dacquin, Pascal Granger, Christophe Dhjardin. The activity of CeVO₄-Based Catalysts for Ammonia-SCR: Impact of surface cerium enrichment [J].
 - [25] Ma M-G, Zhu J-F, Cao S-W, et al. Hydrothermal synthesis of relatively uniform CePO₄/LaPO₄ one-dimensional nanostructures with highly improved luminescence [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1-2): 559-63.
 - [26] Li Y, Li Y, Wang P, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over MnFeO_x nanorods [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 213-22.
 - [27] Zhang H, Ding L, Long H, et al. Influence of CeO₂ loading on structure and catalytic activity for NH₃-SCR over TiO₂-supported CeO₂ [J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(8): 883-90.
 - [28] Zeng Y, Wang Y, Zhang S, et al. One-pot synthesis of ceria and cerium phosphate (CeO₂-CePO₄) nanorod composites for selective catalytic reduction of NO with NH₃: Active sites and reaction mechanism [J]. J Colloid Interface Sci, 2018, 524: 8-15.
 - [29] Jin R, Liu Y, Wang Y, et al. The role of cerium in the improved SO₂ tolerance for NO reduction with NH₃ over Mn-Ce/TiO₂ catalyst at low temperature [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148-149: 582-8.
 - [30] Yanke Yua B, Jifa Miaob, Jinxiu Wang, Chi Hea,C. Facile synthesis of CuSO₄/TiO₂ catalysts with superior activity and SO₂ tolerance for NH₃-SCR: Physicochemical property and reaction mechanism [J].
 - [31] Zhang L, Yue X, Liu J, et al. Facile synthesis of Bi₅O₇Br/BiOBr 2D/3D heterojunction as efficient visible-light-driven photocatalyst for pharmaceutical organic degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 231.
 - [32] Xu T, Wu X, Liu X, et al. Effect of barium sulfate modification on the SO₂ tolerance of V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR reaction [J]. J Environ Sci (China), 2017, 57: 110-7.
 - [33] F. Kapteijn Tan, J.J. Heiszwolf, J.A. Moulijn. New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures [J]. 2001, (S0920-5861(00)): 00614-3.
 - [34] Moreno-Marrodan C, Liguori F, Barbaro P. Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes [J]. Beilstein J Org Chem, 2017,

- 13: 734-54.
- [35] J.C. Jansena, J Hka, H. Van Bekkum A. Zeolitic coatings and their potential use in catalysis [J]. 1998, (S1387-1811(97)): 00061-9.
- [36] Salman Aur, Enger B C, Auvray X, et al. Catalytic oxidation of NO to NO₂ for nitric acid production over a Pt/Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 564: 142-6.
- [37] Guo X, Chen S, Liu Z, et al. Catalytic oxidation of methylene blue by using Ni-Fe bimetallic catalyst/NaClO system: Performance, kinetics, mechanism, and DFT calculations [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306.
- [38] Wang H, Tu H, Chen F, et al. Construction of highly dispersed NH₂-MIL-101(Fe)/g-C₃N₄ heterostructure with excellent photocatalytic redox capability [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3).
- [39] X Feng, Li Z H, Qin Li, Ming Lei, Jiajie Fan. Three in One: Atomically dispersed Na boosting the photoreactivity of carbon nitride towards NO oxidation [J]. 2020.
- [40] Fu J, Mo Z, Chen H, et al. Three coordinate nitrogen (N₃C) vacancies from in-situ hydrogen bond breaking over polymeric carbon nitride for efficient photocatalysis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2).
- [41] Li K, He Y, Chen P, et al. Theoretical design and experimental investigation on highly selective Pd particles decorated C₃N₄ for safe photocatalytic NO purification [J]. J Hazard Mater, 2020, 392: 122357.
- [42] Yi J, Liao J, Xia K, et al. Integrating the merits of two-dimensional structure and heteroatom modification into semiconductor photocatalyst to boost NO removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 944-51.
- [43] Hao X, Yang J, Sun X, et al. Experimental and theoretical studies on NO selective catalytic oxidation over alpha-MnO₂ [J]. J Environ Sci (China), 2023, 126: 396-407.
- [44] Lang R, Du X, Huang Y, et al. Single-Atom Catalysts Based on the Metal–Oxide Interaction [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(21): 11986-2043.
- [45] Hu L, Wang T, Nie Q, et al. Single Pd atoms anchored graphitic carbon nitride for highly selective and stable photocatalysis of nitric oxide [J]. Carbon, 2022, 200: 187-98.
- [46] Kong Y, Jiang X, Li X, et al. Boosting electrocatalytic CO₂ reduction to formate via carbon nanofiber encapsulated bismuth nanoparticles with ultrahigh mass

- hr/>
- activity [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 45: 95-106.
- [47] Huang L, Liu X, Zhang Z, et al. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by *Methanosarcina barkeri* in an electric syntrophic coculture [J]. ISME J, 2022, 16(2): 370-7.
- [48] Yang W, Zhou B, JIA Z, et al. Coordination Engineering of Single - Atom Iron Catalysts for Oxygen Evolution Reaction [J]. ChemCatChem, 2022, 14.
- [49] Gao Z, Liu X, Li A, et al. Bimetallic sites supported on N-doped graphene ((Fe,Co)/N-GN) as a new catalyst for NO oxidation: A theoretical investigation [J]. Molecular Catalysis, 2019, 470: 56-66.
- [50] Si C, Yang M, Li B. Revealing the Tunable Effects of Single Metal Atoms Supported on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes during NO Oxidation from Microkinetic Simulation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022.
- [51] Yang W, Feng Y, Chen X, et al. Understanding Trends in the NO Oxidation Activity of Single - Atom Catalysts [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6).
- [52] Xiao F, Yang A W, Botao Qiao, Jun Li, Jingyue Liu, Tao Zhang. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis [J]. 2013, (Vol. 46, No. 8): 1740–8.
- [53] Yang M, Liu J, Lee S, et al. A common single-site Pt(II)-O(OH)_x- species stabilized by sodium on "active" and "inert" supports catalyzes the water-gas shift reaction [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(10): 3470-3.
- [54] Flytzani-Stephanopoulos M. Gold Atoms Stabilized on Various Supports Catalyze the Water Gas Shift Reaction [J]. 2014: 783–92
- [55] Li X, Bi W, Zhang L, et al. Single-Atom Pt as Co-Catalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution [J]. Adv Mater, 2016, 28(12): 2427-31.
- [56] Gan T, He Q, Zhang H, et al. Unveiling the kilogram-scale gold single-atom catalysts via ball milling for preferential oxidation of CO in excess hydrogen [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389.
- [57] Feng Zhang, H Z, Cheng Chen, Xiangang Wu, Xiangmin Hu. Brightly Luminescent and ColorTunable Colloidal CH₃NH₃PbX₃ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology [J]. 2015: 4533–42.
- [58] Yang W, Jia Z, Zhou B, et al. Why Is C–C Coupling in CO₂ Reduction Still Difficult on Dual-Atom Electrocatalysts? [J]. ACS Catalysis, 2023, 13(14): 9695-705.

-
- [59] Back S, Lim J, Kim N Y, et al. Single-atom catalysts for CO₂ electroreduction with significant activity and selectivity improvements [J]. Chem Sci, 2017, 8(2): 1090-6.
 - [60] Mizushima S, Umeda T. Electron paramagnetic resonance study of silicon-28 single crystal for realization of the kilogram [J]. Metrologia, 2022, 59(2).
 - [61] Jiang T, Zhang H, Zhao Y, et al. Kilogram-scale production and pelletization of Al-promoted CaO-based sorbent for CO₂ capture [J]. Fuel, 2021, 301.
 - [62] Cheng Z, Ling L, Wu Z, et al. Novel Visible Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process for Carbamazepine Degradation in Drinking Water [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(18): 11584-93.
 - [63] Weng C, Chuang Y H, Davey B, et al. Reductive Electrochemical Activation of Hydrogen Peroxide as an Advanced Oxidation Process for Treatment of Reverse Osmosis Permeate during Potable Reuse [J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(19): 12593-601.
 - [64] Dong S, Wang J, Li C, et al. Simultaneous catalytic oxidation mechanism of NO and HgO over single-atom iron catalyst [J]. Applied Surface Science, 2023, 609.
 - [65] Gao Z Y, Yang W J, Ding X L, et al. Support effects on adsorption and catalytic activation of O₂ in single atom iron catalysts with graphene-based substrates [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(10): 7333-41.
 - [66] Li X, Li Q, Zhong L, et al. DFT Analysis of the Reaction Mechanism for NH₃-SCR of NO_x over Mn/ γ -Al₂O₃ Catalyst [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(41): 25185-96.
 - [67] Liu B, Liu J, Ma S, et al. Mechanistic Study of Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ on W-Doped CeO₂ Catalysts: Unraveling the Catalytic Cycle and the Role of Oxygen Vacancy [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(4): 2271-83.
 - [68] Yang W, Zhou B, Chen L, et al. Coordination engineering for single-atom catalysts in bifunctional oxidation NO and mercury [J]. Fuel, 2023, 349.
 - [69] Yu J, Li J, Xu C-Y, et al. Modulating the *d*-band centers by coordination environment regulation of single-atom Ni on porous carbon fibers for overall water splitting [J]. Nano Energy, 2022, 98.
 - [70] Sharma S, Dutta V, Raizada P, et al. Tailoring cadmium sulfide-based photocatalytic nanomaterials for water decontamination: a review [J]. Environmental Chemistry

-
- Letters, 2020, 19(1): 271-306.
- [71] Hasija V, Kumar A, Sudhaik A, et al. Step-scheme heterojunction photocatalysts for solar energy, water splitting, CO₂ conversion, and bacterial inactivation: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(4): 2941-66.
- [72] Shakourian-Fard M, Reza Ghenaatian H, Alizadeh V, et al. Density functional theory investigation into the interaction of deep eutectic solvents with amino acids [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 343.
- [73] Xia P, Ye Z, Zhao L, et al. Tailoring single-atom FeN₄ moieties as a robust heterogeneous catalyst for high-performance electro-Fenton treatment of organic pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 322.
- [74] Li K, Zhou W, LI X, et al. Synergistic effect of cyano defects and CaCO₃ in graphitic carbon nitride nanosheets for efficient visible-light-driven photocatalytic NO removal [J]. J Hazard Mater, 2023, 442: 130040.
- [75] Yang W, Chen L, Zhou B, et al. NO Oxidation Using H₂O₂ at a Single-Atom Iron Catalyst [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(27): 13011-20.
- [76] 张 潇. 氮掺杂石墨烯的制备及其应用 [J]. 工程技术与应用, 2020, 4(9).
- [77] John P. Perdew Kb, Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. 1996, (01479-2): S0031-9007(96).
- [78] Krasheninnikov A V, Lehtinen P O, Foster A S, et al. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism [J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(12): 126807.
- [79] Lin C, Liu X, Qu J, et al. Strain-controlled single Cr-embedded nitrogen-doped graphene achieves efficient nitrogen reduction [J]. Materials Advances, 2021, 2(17): 5704-11.
- [80] Jing N, Xue Q, Ling C, et al. Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation [J]. RSC Advances, 2012, 2(24).
- [81] Gu C C, Zhao Z Y, Chen X L, et al. Field-Driven Quantum Criticality in the Spinel Magnet ZnCr₂Se₄ [J]. Phys Rev Lett, 2018, 120(14): 147204.
- [82] Liu Z, He T, Liu K, et al. Structural, electronic and catalytic performances of single-atom Fe stabilized by divacancy-nitrogen-doped graphene [J]. RSC Advances, 2017, 7(13): 7920-8.
- [83] Shukri M S M, Saimin M N S, Yaakob M K, et al. Structural and electronic properties of CO and NO gas molecules on Pd-doped vacancy graphene: A first

- hr/>
- principles study [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 817-28.
- [84] Wang Z, Chen J, Wang L, et al. Flexible and wearable strain sensors based on tough and self-adhesive ion conducting hydrogels [J]. *J Mater Chem B*, 2019, 7(1): 24-9.
- [85] Chan K T, Neaton J B, Cohen M L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(23).
- [86] Yan G, Gao Z, Zhao M, et al. Mechanism study on CO₂ reforming of methane over platinum cluster doped graphene: A DFT calculation [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 497.
- [87] Bhattacharjee S, Waghmare U V, Lee S C. An improved d-band model of the catalytic activity of magnetic transition metal surfaces [J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 35916.
- [88] Liu H, Yang L, Qiao K, et al. A new concept analogous to homogeneous catalysis to construct in-situ regenerative electrodes for long-term oxygen evolution reaction [J]. *Nano Energy*, 2020, 76.
- [89] Henkelman G A, Uberuaga B P, Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113: 9901-4.
- [90] Henkelman G, Uberuaga B P. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9901-4.
- [91] Heyden A, Bell A T, Keil F J. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(22).
- [92] Bligaard T, Nørskov J K, Dahl S, et al. The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(1): 206-17.
- [93] Hao Li, A C, Jens K. Nørskov. Understanding Trends in Ethylene Epoxidation on Group IB Metals [J].
- [94] Falsig H, Hvolbak B, Kristensen I S, et al. Trends in the Catalytic CO Oxidation Activity of Nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(26): 4835-9.
- [95] Deringer VL, Tchougreeff AL, Dronskowski R. Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets [J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115(21): 5461-6.

-
- [96] Cortes-Arriagada D, Villegas-Escobar N, Ortega DE. Fe-doped graphene nanosheet as an adsorption platform of harmful gas molecules (CO, CO₂, SO₂ and H₂S), and the CO-adsorption in O₂ environments [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 227-36.
 - [97] Zhou M, Lu Y-H, Cai Y-Q, et al. Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: A search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors [Z]. 2011
 - [98] Gao Z, Sun Y, Li M, et al. Adsorption sensitivity of Fe decorated different graphene supports toward toxic gas molecules (CO and NO) [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 351-9.
 - [99] Tang Y, Liu Z, Shen Z, et al. Adsorption sensitivity of metal atom decorated bilayer graphene toward toxic gas molecules (CO, NO, SO₂ and HCN) [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 182-95.
 - [100] Ashori E, Nazari F, Illas F. Influence of NO and NO₂ adsorption on the properties of Fe-N₄ porphyrin-like graphene sheets [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(4): 3201-13.
 - [101] Gao Z-Y, Yang W-J, Ding X-L, et al. Support effects on adsorption and catalytic activation of O₂ in single atom iron catalysts with graphene-based substrates [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(10): 7333-41.
 - [102] Yafeiliz Z, Guangtao Yu, Wei Chen, Zhongfang Chen. CO Catalytic Oxidation on Iron-Embedded Graphene: Computational Quest for Low-Cost Nanocatalysts [J]. 2010, (114): 6250-4.
 - [103] Yang N, Jiang X. Nanocarbons for DNA sequencing: A review [J]. *Carbon*, 2017, 115: 293-311.
 - [104] Hammer B, Norskov J K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts [M]. *Advances in Catalysis*. Academic Press. 2000: 71-129.
 - [105] Vojvodic A, Norskov J K, Abild-Pedersen F. Electronic Structure Effects in Transition Metal Surface Chemistry [J]. *Topics in Catalysis*, 2014, 57(1): 25-32.
 - [106] Xu H, Cheng D, Cao D, et al. A universal principle for a rational design of single-atom electrocatalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(5): 339-48.
 - [107] Montemore M M, Medlin J W. Predicting and Comparing C–M and O–M Bond Strengths for Adsorption on Transition Metal Surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118: 2666-72.

- [108] Montemore M M, Medlin J W. Scaling relations between adsorption energies for computational screening and design of catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(11): 3748-61.
- [109] Norskov J K, Bligaard T, Logadottir A, et al. Universality in Heterogeneous Catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2002, 209(2): 275-8.
- [110] Medford A J, Vojvodic A, Hummelshoj J S, et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis [J]. Journal of Catalysis, 2015, 328: 36-42.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）发表的学术论文

- [1] A novel low-temperature Fe-Fe double-atom catalyst for a “fast SCR” reaction [J].
Molecular Catalysis, 2022, 533, 112769 (SCI 收录号: 000882527500004, 影响因子: 4.6), 除导师外第三作者。

致 谢

行文至此，思虑万千。仿佛那个无忧无虑的自己还是昨天，一转眼，求学之路即将画上句点。人总是在向前的，所以总会向过去告别，而今天，就要对我的学生时代说一声再见。

回望这最后一段征途，首先要感谢我的研究生导师刘彦丰教授，言之赐，皆事师也，天涯何处皆可去，莫望老师教导恩。能够成为刘老师的学生，聆听他的谆谆教诲是我莫大的荣幸。在生活中，刘老师更是亦师亦友般给予了我无微不至的关怀与帮助。

其次，感谢杨维结副教授，他那严谨细致、一丝不苟的作风一直是我工作、学习中的榜样；本篇课题从选题、方案设计、数据分析、文章撰写每一步都离不开杨老师循循善诱的教导，给予了我无尽的启迪。也感谢高正阳教授、马凯副教授、董帅副教授在研究思路给予我悉心的指导与建议，让我的课题能够顺利的推进。另外，感谢刘凯龙同学、郑笛同学、赵虎同学、刘昊同学、闫庆琦同学在学习和生活上的热心帮助，在略微枯燥的科研生活中，感谢你们丰富了我的世界。

树高千尺不忘根深沃土。感谢我的父母和家人一直以来对我的支持与鼓励，感谢张立志先生对我的严厉教诲，让我成长成了一个正直的共产党员；感谢王雪玲女士对我温柔的劝诫，让我时刻能感受到世界的爱意，并能笑对一切；感谢最好的姐姐张怡女士对我亦师亦友的关怀；感谢家骏小朋友对我的偏爱；感谢我的伴侣刘畅同学给予我的理解和陪伴，最多的分享我的喜怒哀乐，深情不及久伴，厚爱无需多言，未来让我们携手，砥砺前行。

最后，感谢那个一直默默努力的自己，感谢曾经无数个奋笔疾书的日子，无数个自我治愈的瞬间，无数个为自己加油鼓劲的时刻，一直努力热烈的爱与生活。

行文终有收笔时，执笔至此，思绪万千，感恩所有的相遇，感谢所有的经历，愿我们历尽千帆，归来仍是少年。

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	高正阳	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 1	刘彦丰	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 2	马凯	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 3	叶陈良	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理
答辩委员 4	陈嵩涛	高级工 程师	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理